

JUL 22 1938

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
VON
H. GEIGER

109. BAND. 5. UND 6. HEFT

MIT 65 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 3. JUNI 1938)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1938

Die

Zeitschrift für Physik

erscheint zwanglos in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstände der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Auch verpflichtet sich der Autor, die Arbeit nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen.

Manuskriptsendungen sind an die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24, zu richten.

Die Autoren erhalten eine Fahrenkorrektur. Eine 2. (Umbruch-) Korrektur wird nur auf ausdrücklichen Wunsch übersandt, weil dadurch in der Regel das Erscheinen der Arbeit erheblich verzögert wird.

Autorkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen, werden, soweit sie 10% der Satz-kosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennetttoppreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zur Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei zur Verfügung.

Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24.

Aufnahmebedingungen.

Nur solche Arbeiten können in die Zeitschrift für Physik aufgenommen werden, die den folgenden

Richtlinien

genügen:

1. Die Arbeit muß dem Gebiete der experimentellen oder theoretischen Physik angehören. Auch Arbeiten aus Nachbargebieten können aufgenommen werden. Ausgeschlossen sind jedoch Arbeiten mit rein mathematischem, astronomischem, mineralogischem oder chemischem Inhalt.

2. Die Einleitung der Arbeit soll den Leser in knappen Sätzen in die Vorgeschichte des Problems einführen. Je stärker ein Problem im Vordergrund des Interesses steht, desto kürzer kann die Einleitung gehalten werden.

3. Das Ziel der Arbeit muß schon in der Einleitung klar ausgesprochen werden. Es soll dabei auch ersichtlich sein, inwieweit die Erreichung des gesteckten Zieles einen im Rahmen der heutigen Physik wertvollen wissenschaftlichen Fortschritt bedeutet.

4. Die Beschreibung von Versuchsapparaten soll sich keinesfalls in technische Einzelheiten verlieren. Nur apparative Neuheiten von grundsätzlicher Bedeutung sind von Interesse. Die bildliche Wiedergabe von Apparaten soll durch schematische Zeichnung, nicht durch Photographie erfolgen.

5. Es ist fast immer ausreichend, von den Meßreihen ein typisches Beispiel herauszugreifen. An diesem Beispiel soll aber ersichtlich bzw. kontrollierbar sein, wie die Auswertung erfolgt ist, wie die Rechnungen durchgeführt wurden, welche Korrekturen angebracht sind usw.

6. Die Meßergebnisse sind *entweder* in Tabellen *oder* in Kurven wiederzugeben. Nur in Ausnahmefällen kann es gerechtfertigt sein, dasselbe Zahlenmaterial sowohl in Tabellen wie in Kurvenform zu veröffentlichen.

7. Die Lesbarkeit einer Arbeit gewinnt sehr, wenn die Figuren und Tabellen durch gut durchdachte Beschriftung an sich schon verständlich sind. Jedenfalls sollen alle Figuren und Tabellen mit Unterschriften bzw. Überschriften versehen sein.

8. In theoretischen Arbeiten sollen die mathematischen Ausführungen gerade so ausführlich veröffentlicht werden, daß der Leser die vom Verfasser überwundenen Schwierigkeiten nicht nochmals von neuem überwinden muß. Elementare Rechnungen dürfen nur ganz kurz angedeutet werden. In Zweifelsfällen empfiehlt es sich, Zwischenrechnungen als Anhang in kleinem Druck zu bringen.

9. Die Diskussion der Ergebnisse und die sonstigen allgemeinen Erörterungen sollen in ihrer Ausführlichkeit dem Umfang der in der Arbeit gewonnenen neuen Erkenntnisse entsprechen. Eine kurze Meßreihe berechtigt noch nicht dazu, einen großen Fragenkomplex lehrbuchartig aufzurollen.

10. Jede Arbeit muß in sich abgeschlossen sein. Arbeiten, welche allein auf einen Versuchsvorschlag oder nur auf eine Verbesserung von Meßverfahren oder Meßinstrumenten abzielen, können in der Regel nicht aufgenommen werden.

11. Dissertationen oder Habilitationsschriften können nicht in voller Breite aufgenommen werden. Nur solche Auszüge werden veröffentlicht, die den vorliegenden Richtlinien entsprechen. Die Auszüge sind in einer Fußnote als gekürzte Dissertation usw. zu kennzeichnen.

12. Am Kopf jeder Arbeit soll eine Inhaltsangabe in Kleindruck stehen. In diese Inhaltsangabe sollen vor allem die Punkte aufgenommen werden, welche der Verfasser als seine neuen Ergebnisse und damit als den durch seine Arbeit erzielten wissenschaftlichen Fortschritt ansieht.

Der Herausgeber: H. Geiger.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Die Gesetzmäßigkeiten der Anodenglimmhaut und ihre Beziehung zu den Gesetzmäßigkeiten der geschichteten positiven Säule in Wasserstoff und Stickstoff.

Von **A. Güntherschulze, Werner Bär und Hans Betz.**

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 21. März 1938.)

Die Anodenglimmhaut bildet in Wasserstoff bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen scharf abgegrenzte, regelmäßige, aus konzentrischen Ringen oder einzelnen Flecken bestehende Figuren von großer Schönheit. Ihr Zustandekommen wird mit Hilfe des Minimumprinzips erklärt. Die Fleckengröße wird in Abhängigkeit von Stromstärke und Gasdruck ausgemessen. Die gesamte, vom Anodenglimmlicht bedeckte Fläche ist der Stromstärke direkt und dem Druck umgekehrt proportional. Aus der Erklärung der Figuren folgt, daß sie auch bei Stickstoff vorhanden sein müssen, wo sie bisher völlig unbekannt waren. Sie werden gefunden. Als Arbeitshypothese wird ganz die gleiche Erklärung für die Schichten der positiven Säule vorgeschlagen. Die diskreten Anodenflecke werden als parallel geschaltete Schichten, die Schichten der positiven Säule als in Reihe geschaltete Anodenflecke angesehen.

Die Erscheinungsformen und Gesetzmäßigkeiten der Schichtentladung sind zur Genüge erforscht. Nur das Wichtigste, warum sich Schichten bilden, ist heute noch genau so unbekannt, wie vor 80 Jahren. Wenn wir nun zu der beträchtlichen Anzahl von Veröffentlichungen über die Schichten der positiven Säule noch eine neue fügen, so geschieht das, weil wir glauben, einen ganz neuen Gesichtspunkt für ihre Erklärung gefunden zu haben.

Bekanntlich gibt es drei Arten von Schichten, nämlich:

1. Laufende Schichten in Edelgasen.
2. Ruhende Schichten in allen Gasen durch Beimengung von geringfügigen Mengen elektronegativer Gase.
3. Ruhende Schichten in völlig reinem Wasserstoff.

Wir beginnen mit dem letzten Fall. Wasserstoff nimmt hier unter allen Gasen eine Sonderstellung ein.

1. Die Erscheinungen der Anodenglimmhaut des Wasserstoffs.

Ganz die gleiche Sonderstellung nimmt aber der Wasserstoff hinsichtlich der Anodenglimmhaut ein. Die ebenso seltsamen wie schönen Erscheinungen an der Anode einer Glimmentladung geeigneter Form in Wasserstoff sind in ihrer Wichtigkeit für die Erklärung der Erscheinungen der

Glimmentladung überhaupt noch nicht erkannt worden. In den Spezialwerken über Gasentladungen werden sie kaum erwähnt. Wir müssen deshalb zunächst ausführlich auf sie eingehen.

Natürlich kann man die Erscheinungen nicht ungestört bekommen, wenn man die Anode an das Ende einer positiven Säule setzt. Um die Anodenglimmhaut kennenzulernen, wird am besten ein Gefäß gemäß Fig. 1 gewählt. Es besteht aus zwei kreisförmigen Eisenscheiben von

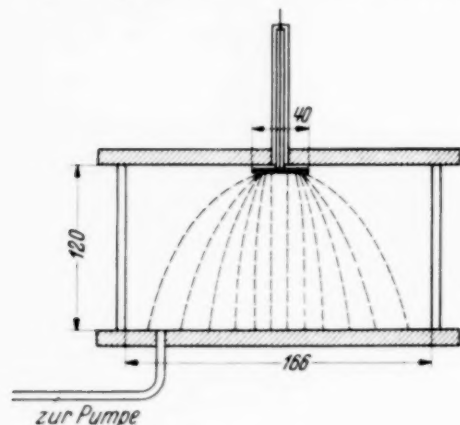


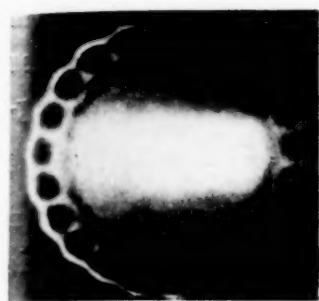
Fig. 1.

210 mm Durchmesser und 10 mm Dicke, die durch einen Glaszylinder von 166 mm lichter Weite und 120 mm Höhe voneinander getrennt sind. Die untere Scheibe dient als Anode. Die obere hat einen durchbohrten Ansatz, durch den isoliert die Kathode, ebenfalls aus Fe, von 40 mm Durchmesser, eingeführt wird, so daß sie sich unmittelbar unter der oberen Scheibe befindet, die ihre Rückseite gegen eine Entladung abschirmt.

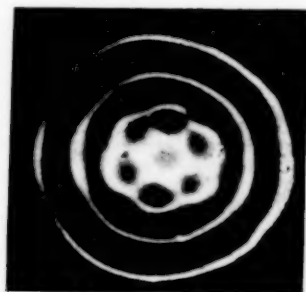
Wenn in einem solchen Gefäß in Edelgasen eine Glimmentladung eingeschaltet wird, so verläuft die Strömung von der Kathode zur Anode in der in Fig. 1 angegebenen Weise. Sie tritt kontinuierlich verteilt in die Anode ein¹⁾. Wird der Versuch dagegen mit Wasserstoff angestellt, so breitet sich die Strömung zunächst von der Kathode ebenso aus, wie bei den Edelgasen. *In die Anode tritt sie aber nicht gleichmäßig verteilt ein, sondern sie zieht sich zu diskreten, scharf abgegrenzten Figuren zusammen.* Kiessling²⁾ hat gezeigt, daß diese Figuren in ganz reinem Wasserstoff durch die schnelle Bewegung relativ kleiner Flecken entstehen. Durch Zusatz einer sehr geringen Menge Wasserdampf läßt sich die Bewegung zum Stillstand bringen, so daß sich ruhende Figuren ergeben.

Die Fig. 2 möge einen Begriff von der erstaunlichen Regelmäßigkeit und mathematischen Schönheit dieser ruhenden Figuren der Anodenglimmhaut vermitteln. Sie wurden dadurch erhalten, daß die horizontale Anode unter einem Winkel von 30° und 75 cm Abstand photographiert und die erhaltenen Negative gleichzeitig vergrößert und entzerrt wurden. Dabei wurde jedoch nur derjenige Teil der Entzerrung beseitigt, der durch den Winkel entstanden war. Die Verzerrung durch das Photographieren durch den Glaszylinder von 7 mm Wandstärke hindurch blieb. Der auf den

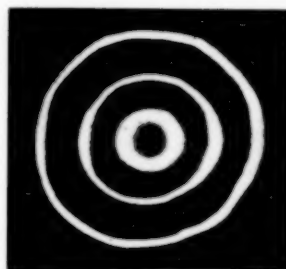
¹⁾ F. Keller, ZS. f. Phys. **97**, 8, 1935. — ²⁾ E. Kiessling, ebenda **96**, 365, 1935.



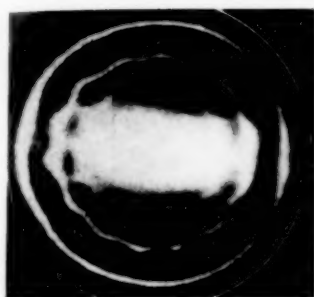
155 mA.



88 mA.



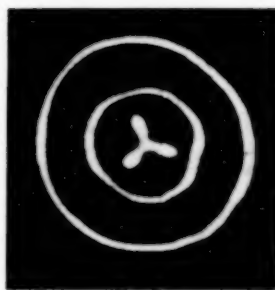
69 mA.



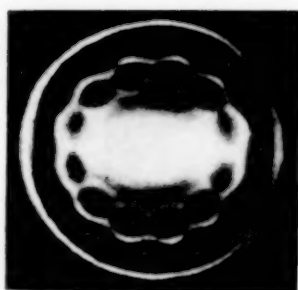
113 mA.



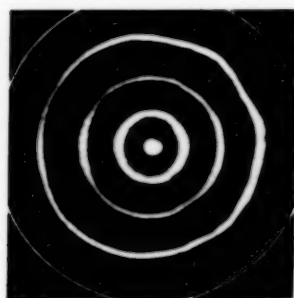
79 mA.



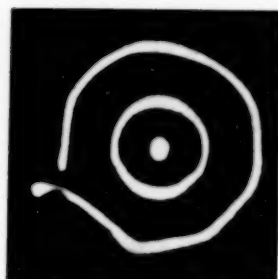
63 mA.



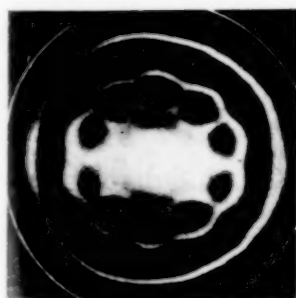
102 mA.



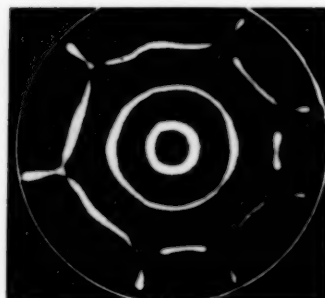
74 mA.



58 mA.



92 mA.



71 mA.

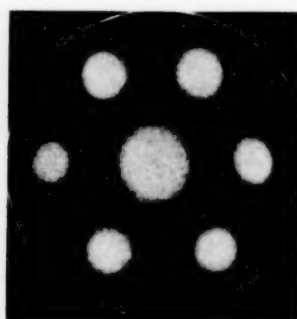


44 mA.

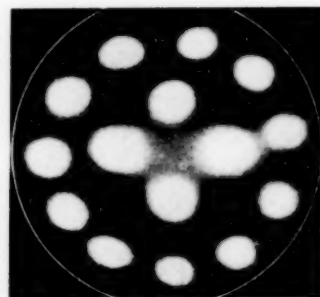
Fig. 2. Anodenfiguren in H_2 (mit Spuren von H_2O) bei verschiedenen Stromstärken,
 $p = 4,80$ Torr.

Bildern in der Mitte sichtbare, mit der Stromstärke zunehmende Schleier hat mit der Anodenglimmhaut nichts zu tun, sondern ist der Reflex des negativen Glimmlichtes auf der blanken Anode. Er wurde aber nicht wegretuschiert, um die Bilder vollkommen unverändert zu zeigen.

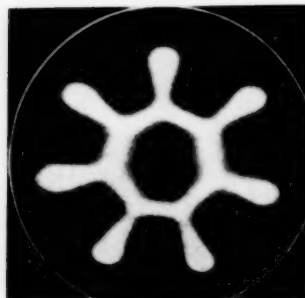
Die Figuren standen so still, daß sie mit einer Belichtungs-dauer von 1 sec aufgenommen werden konnten. Unterhalb von 11 mA waren sie



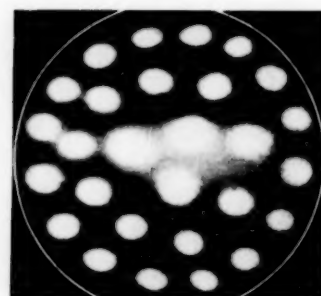
1,73 Torr. 20,5 mA.



2,49 Torr. 35,0 mA.



3,05 Torr. 26,7 mA.



4,12 Torr. 72,4 mA.

Fig. 3. Anodenfiguren in H_2 (mit Spuren von H_2O) bei verschiedenen Stromstärken und verschiedenen Drucken.

jedoch nicht mehr ruhend zu erhalten. Es war dann ein schnell wechselndes Spiel verschiedener Formen vorhanden. Bei einigen Figuren ist mit weißer Tusche ein umhüllender Kreis gezogen. Er gibt die Größe der Anode (166 mm Durchmesser) wieder, um zu zeigen, wie weit die Figuren an den Rand des umhüllenden Glaszylinders heranrücken. Die letzte Figur mit 44 mA Stromstärke gehört einer anderen Versuchsreihe an und hat infolgedessen eine etwas abweichende Ringbreite.

Unerläßliche Vorbedingung für die Ausbildung der Figuren ist völlige Reinheit der Anode, die am besten dadurch erreicht wird, daß die Anode längere Zeit als Kathode mit einer leicht anomalen Glimmentladung belastet wird.

In den Figuren herrscht eine außerordentliche Mannigfaltigkeit. Die geringfügigsten Änderungen im Feuchtigkeitsgehalt oder der Beschaffenheit der Anodenoberfläche führen zu Abweichungen, wobei aber das die ganze Erscheinung beherrschende Gesetz gültig bleibt.

Fig. 3 zeigt einige weitere Erscheinungsformen der Figuren.

II. Die Erklärung der Erscheinungen.

An die Spitze der Erklärung stellen wir das Minimumprinzip, auch Extremalpostulat genannt: Wird einer Gasentladung eine bestimmte Stromstärke aufgezwungen, so stellt sich die Entladung stets so ein, daß die benötigte Spannung ein Minimum ist.

Folglich zieht sich die Entladung in Wasserstoff an der Anode zu diskreten Flecken zusammen, weil sie dann an der Anode weniger Spannung verbraucht, als bei gleichmäßigem Eintritt in die Anode. Weshalb aber spart die Entladung durch Zusammenziehen Spannung? Zieht sich die Entladung in Fig. 4 auf den Fleck *C* zusammen, so ist die Potentialdifferenz zwischen *A* und *B* zweifellos größer als zwischen *C* und *D*. Denn zwischen *A* und *C* besteht ein die Elektronen nach *C* treibendes Potentialgefälle. Trotzdem beträgt, wie Kiessling gezeigt hat, in Wasserstoff die Stromdichte des bei *AB* in die Anode tretenden Stromes noch nicht 1% von der bei *CD*. Offenbar wird der Anodenfall verkleinert, wenn eine bestimmte Mindeststromdichte erreicht wird. Weshalb? Nun, derartige Fälle sind bekannt. Bei genügender Stromdichte kann der Niedervoltbogen mit wesentlich unterhalb der Ionisierungsspannung liegenden Spannungen brennen, weil Stufenionisierung durch Mehrfachstöße und metastabile Bahnen möglich wird. Dieser Fall liegt hier jedoch nicht vor. Denn der Anodenfall des Wasserstoffs ist nicht unerwartet klein, sondern erstaunlich groß, nämlich etwa 18 Volt.

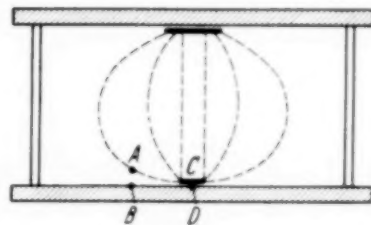


Fig. 4.

Es ist aber noch eine ganz andere Ursache denkbar, nämlich die Beseitigung eines bei kleiner Stromdichte vorhandenen zusätzlichen Hindernisses. Dieses Hindernis, das bei den Edelgasen fehlt, ist die Tatsache, daß bei Wasserstoff die unelastischen Stöße bereits bei 0,5 e-Volt beginnen und mit zunehmender Elektronenenergie stark zunehmen.

Daraus folgt, daß, wenn ein Elektron in Wasserstoff auf einer großen Anzahl freier Weglängen bis zur Ionisierungsspannung beschleunigt werden

soll, dazu unverhältnismäßig viel mehr Spannung aufgewendet werden muß, weil ein großer Teil unterwegs durch unelastische Stöße verloren geht.

Also kann Spannung dadurch erspart werden, daß die Beschleunigung auf wenige freie Weglängen zusammengedrängt wird. Dazu ist aber eine Vergrößerung der das Beschleunigungsfeld liefernden Raumladung nötig und das kann wiederum nur durch Vergrößerung der Stromdichte geschehen. Die Stromdichte wird also durch Zusammenziehung der Entladung solange zunehmen, bis eine weitere Zunahme keinen Gewinn mehr bringt. Der dadurch erreichte Spannungsgewinn ist anfangs groß, wird aber mit zunehmender Zusammenziehung immer kleiner.

Ist die Zusammenziehung so groß, daß die Elektronen auf wenigen freien Weglängen bis zur Ionisierungsspannung beschleunigt werden, so bringt eine weitere Zusammenziehung keinen Gewinn mehr.

Auf der anderen Seite wird aber für die Zusammenziehung im Gas eine zusätzliche Spannung gefordert, denn die Wege werden dadurch für die Elektronen verlängert. Diese zusätzliche Spannung wird um so größer, je stärker die Zusammenziehung ist.

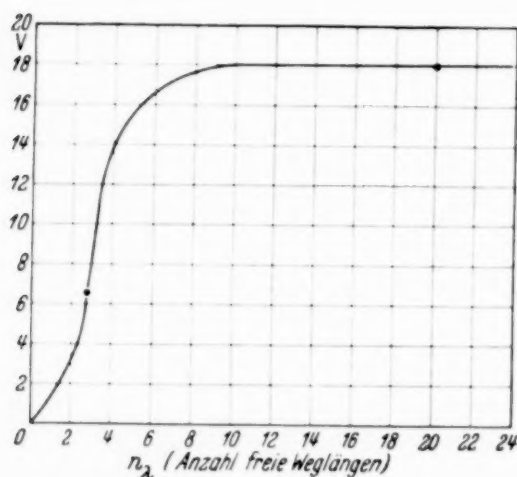


Fig. 5. Vermutlicher Potentialverlauf im Anodenfall des Wasserstoffs, aufgetragen über den freien Weglängen.

Folglich zieht sich die Entladung bis zu der Stromdichte zusammen, bei welcher die Summe aus dem mit der Zusammenziehung abnehmendem Anodenfall und der zunehmenden zusätzlichen Spannung im Gas ein Minimum ist.

Die Dicke der Raumladungszone ist genau gemessen worden¹⁾. Fig. 5 enthält den vermutlichen Potentialverlauf im Anodenfall in Elektronenweglängen. Sie zeigt, daß die Entladung sich so einstellt, daß der größte Teil der Beschleunigung der Elektronen auf etwa vier freien Weglängen liegt. Ehe die Beschleunigung beginnt, ist die Elektronentemperatur im flachen Rumpf äußerst gering. Sie beträgt etwa 0,1 e-Volt.

III. Die mathematische Aufgabe der Glimmentladung in Wasserstoff an der Anode.

Nach dem Vorstehenden steht die Glimmentladung an der Anode vor folgender Aufgabe: Durch die Zusammenziehung der Entladung auf eine

¹⁾ A. Güntherschulze u. Herbert Schnitger, ZS. f. Phys. **104**, 395, 1937.

bestimmte Stromdichte wird der Anodenfall auf ein Minimum verringert. Andererseits wird durch diese Zusammenziehung der Spannungsverlust in der Gasstrecke vergrößert, weil der Weg der Elektronen dadurch verlängert wird.

Bei welcher Verteilung der Eintrittsstellen (Anodenflecke) ist die Gesamtspannung ein Minimum? Eine weitere Überlegung zeigt jedoch sogleich, daß diese Formulierung der Aufgabe der Wirklichkeit noch nicht genügt. Es würde sich nämlich das Minimum an Spannung ergeben, wenn die Elektronen in zahllosen, mikroskopisch kleinen, gleichmäßig verteilten Flecken in die Anode eintreten. Die Fig. 2 und 3 zeigen, daß davon keine Rede ist. Sie enthüllen vielmehr auf den ersten Blick das weitere Gesetz: Bei gegebenem Gasdruck ist die Breite der einzelnen Figurenteile, oder bei Flecken der Durchmesser der Flecken, eine von der Stromstärke unabhängige Konstante. Die „Fleckengröße“ ist genau so gut vorgeschrieben wie die Stromdichte.

Auch hierfür gibt es eine einfache Erklärung. Wenn das elektrische Feld durch ein Gas Elektronen zu einer gegebenen Fläche konzentrieren will, so hat es dabei gegen die Diffusion zu kämpfen, die die Elektronen nach allen Richtungen gleichmäßig zu verteilen sucht. Die Größe der Diffusionswirkung ist aber der Länge der Grenze des zu versorgenden Fleckes proportional. Je mehr also die Grenze im Vergleich zum Querschnitt ausmacht, d. h. je kleiner der Fleck wird, um so mehr überwiegt die zerstreuernde Diffusion und treibt die Feldstärke in die Höhe. Ganz analoge Erscheinungen bei der positiven Säule sind seinerzeit beschrieben worden¹⁾. Auch hier wird also bei zunehmender Verringerung der Fleckengröße durch zunehmende Unterteilung der Flecken von einer bestimmten Fleckenkleinheit an durch Diffusionsstörung mehr Spannung verloren, als durch Verkürzung der Elektronenwege gewonnen wird. Das bedingt die definierte Fleckengröße.

Damit jetzt aber keine falschen Erwartungen aufkommen, möchten wir folgendes betonen: Auch beim normalen Kathodenfall gilt das Extremalpostulat und bedingt die Stromdichte des normalen Kathodenfalles. Der große Unterschied zwischen beiden Erscheinungsgruppen ist aber folgender: Während es sich beim normalen Kathodenfall um Spannungen von der Größenordnung 300 Volt handelt, haben wir es hier mit Spannungen von einigen Volt zu tun, die miteinander in Konkurrenz treten. Die Folge ist,

¹⁾ A. Güntherschulze u. Herbert Schnitger, ZS. f. Phys. **77**, 333, 1932.

daß die Gesetze hier nicht so starr, nicht mit so kleiner Schwankungsbreite gelten, wie beim Kathodenfall, sondern weicher. Wird zum Beispiel die Kathode nicht symmetrisch über der Anode, sondern seitlich von ihr angebracht, so daß der Weg der Elektronen zum einen Ende der Anode weiter ist, als zum anderen, so treten nicht die symmetrischen Figuren der Fig. 2 und 3 auf, sondern eine an dem der Kathode zugewendeten Rande der Anode wesentlich vergrößerte Stromdichte, während es bei umgekehrter Polarität ganz gleichgültig ist, ob die Anode seitlich oder symmetrisch über der Kathode liegt. Aus dem gleichen Grunde wirken auch geringfügige Verunreinigungen der Anodenoberfläche so störend.

Hiernach hat die Strömung an der Anode die mathematische Aufgabe zu lösen: Bei gegebener Stromdichte und gegebener Ring- oder Fleckenbreite ist die Fleckenverteilung so zu wählen, daß die erforderliche Spannung ein Minimum wird. Die Fig. 2 und 3 geben einen Eindruck davon, in wie mannigfaltiger und vollendeter Weise sie das tut.

Tabelle 1. Wasserstoff mit Spuren von Feuchtigkeit.
 p = Druck; F = gesamte Fläche der Anodenglimmhaut; i = Stromstärke.

Versuchsreihe 1.

p Torr	F cm ²	i mA	F/i	$\frac{p \cdot F}{i}$
1,73	37,1	24,4	1,52	2,66
	32,8	20,0	1,64	
	14,0	9,7	1,45	
	Mittel:		1,54	
3,38	94,6	80,3	1,18	3,95
	62,6	51,2	1,22	
	41,9	37,8	1,11	
	Mittel:		1,17	
4,96	18,5	37,0	0,500	2,98
5,43	68,6	97,0	0,707	3,37
	58,6	106,4	0,550	
	45,1	75,0	0,601	
	28,5	44,0	0,648	
	27,2	52,0	0,523	
	Mittel:		0,620	
6,41	17,2	36,8	0,467	2,85
	16,0	38,0	0,421	
Mittel:			0,444	2,85
				Mittel: 3,16

Tabelle 2. Wasserstoff mit Spuren von Feuchtigkeit.

p Torr	F cm ²	i mA	$F i$	$\frac{p \cdot F}{i}$
1,73	60,2	20,5	2,94	4,22
	21,7	11,2	1,94	
			Mittel: 2,44	
2,04 2,49	42,6	20,7	2,06	3,96
	78,0	44,7	1,75	
	48,6	35,0	1,39	
	44,2	27,1	1,63	
			Mittel: 1,59	
3,05	48,4	27,3	1,34	4,21
	43,9	26,7	1,29	
	33,7	22,2	1,52	
			Mittel: 1,38	
4,12	68,0	76,8	0,887	3,63
	65,8	72,4	0,911	
	34,1	50,8	0,671	
	23,5	23,8	1,05	
			Mittel: 0,880	
5,82	65,7	96,0	0,684	4,28
	48,1	61,0	0,788	
			Mittel: 0,736	
				Mittel: 4,06

IV. Die Auswertung der Figuren.

Auf den Photographien, aus deren Menge die Fig. 2 und 3 nur ein kleiner Bruchteil sind, läßt sich die Fleckengröße und die Gesamtfläche jeder Figur in cm² ausmessen. Sie wird weiter durch den Strom geteilt und zum Gasdruck in Beziehung gesetzt. Dabei ergeben sich naturgemäß Fehler, die durch Mittelbildungen zu verringern sind. Weiter zeigt sich, daß die sich dabei ergebende Stromdichte etwas vom Feuchtigkeitsgrad des Gases abhängt.

Die vorstehenden Tabellen 1 und 2 enthalten die Ergebnisse dieser Ausmessungen für zwei Versuchsreihen mit etwas verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt. Aus ihnen folgt innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen dieses Verfahrens, daß $\frac{p \cdot F}{i}$ konstant, und zwar im Mittel im einen Fall gleich 3,16 im anderen 4,06 cm² Torr/mA ist. Die Stromdichte ist also dem Druck umgekehrt proportional. Sie folgt damit einem anderen Gesetz

als die des normalen Kathodenfalles, die dem Quadrat des Druckes umgekehrt proportional ist.

Tabelle 3 gibt die Abhängigkeit der Fleckengröße und Ringbreite vom Druck. Sie zeigt, daß nicht der Flekkenalldmesser, sondern die Flekkenalldgröße $\frac{d_f^2 \pi}{4}$ dem Druck umgekehrt proportional ist. Seltsamerweise ist dagegen die Breite der Ringe vom Druck unabhängig. Da aber auch bei den Ringen die Gesamtfläche dem Druck umgekehrt proportional ist, so folgt daraus, daß bei gegebener Stromstärke der Ringdurchmesser um so groer wird, je kleiner der Druck ist.

Tabelle 3. Wasserstoff mit Spuren von Feuchtigkeit.
 p = Druck; d_f = Durchmesser der Einzelflecken; b_R = Breite der Ringe.

p Torr	d_f cm	$\frac{d_f^2 \pi}{4}$ cm ²	$\frac{d_f^2 \pi}{4} \cdot p$	b_R
5,82	1,45	1,65	9,60	1,41
4,12	1,64	2,11	8,70	1,25
3,05	—	—	—	1,27
2,49	2,21	3,84	9,55	1,55
2,04	—	—	—	1,32
1,73	2,63	5,43	9,40	—
			Mittel: 9,31	Mittel: 1,36

V. Einige Messungen über den Spannungsgewinn bei der Zusammenziehung.

In das Versuchsgefäß wurde gemäß Fig. 6 ein Eisenring R isoliert eingesetzt und über ein Potentiometer mit der Anode verbunden. Wurde

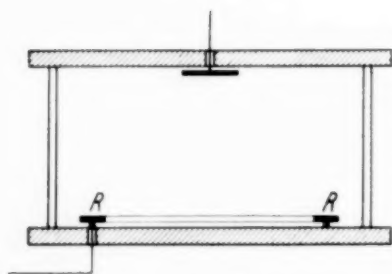


Fig. 6.

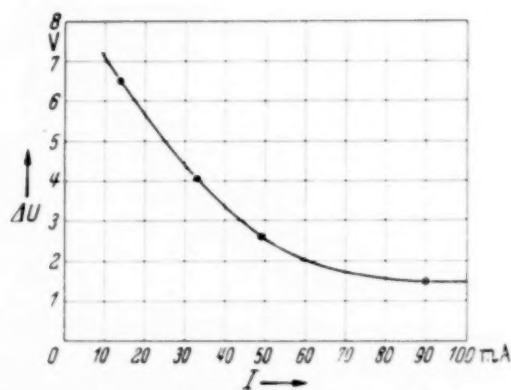


Fig. 7. Spannungsverringderung ΔU bei Zusammenziehung der Entladung zur Anodenglimmhaut als Funktion der Entladungsstromstärke.

dann dem Ring ein gegen die Hauptanode positives, steigendes Potential gegeben, so sprang bei einem bestimmten Potential a ein Teil der Anodenglimmhaut auf den Ring über. Wurde jetzt mit der Spannung zurück-

gegangen, so blieb die Glimmhaut auf dem Ring, bis sie bei einem weniger positiven Potential C wieder zurücksprang. Die Differenz ΔU der Potentiale für Hinspringen und Wegspringen ist ein Maß für die Spannungsverringering bei der Zusammenziehung der Entladung zur Anodenglimmhaut. Die Ergebnisse derartiger Versuche sind in der folgenden Fig. 7 mitgeteilt.

Aus ihr folgt, daß es sich um Spannungen von etwa 6 bis 1,5 Volt handelt, und zwar ist der Unterschied um so größer, je kleiner die Hauptstromstärke ist. Das ist verständlich, denn mit steigender Stromstärke breitet sich die Anodenfigur ja sowieso weiter aus und kommt dem Ring damit näher, bis sie auch ohne helfende Spannung auf den Ring übergreift.

VI. Die Erscheinungen bei Stickstoff.

Die angegebenen Erwägungen beruhen letzten Endes darauf, daß Wasserstoff ein zweiatomiges Gas ist, denn dadurch werden die spannungsverzehrenden unelastischen Stöße bei den geringen Elektronenenergien möglich. Es entsteht sofort die Frage, wie sich dann die beiden anderen zweiatomigen Gase, Sauerstoff und Stickstoff, verhalten. Für Sauerstoff ergibt die Überlegung, daß bei ihm die Erscheinung nicht in Frage kommt, weil die Entladung in Sauerstoff in einem Ionenschlauch verläuft¹⁾, der eine seitliche Ausbreitung der Strömung verhindert.

Dagegen sollte die Erscheinung in Stickstoff auftreten. Folglich suchten wir nach ihr, und zu unserer Verblüffung war sie in Stickstoff ebenso schön wie in Wasserstoff, ja sogar noch wesentlich heller leuchtend vorhanden. Sie zeigte jedoch gegenüber dem Wasserstoff ganz typische Unterschiede. Zunächst gibt Fig. 8 einen schwachen Eindruck der hier auftretenden Formen. Die Figuren wurden mit $\frac{1}{50}$ sec Belichtungsdauer aufgenommen, um auch recht unruhige und schnell hin und her springende Flecke scharf zu bekommen. Die wesentlichen Unterschiede gegen Wasserstoff sind:

1. Die ganze Erscheinung ist sozusagen viel weicher als in Wasserstoff. Die Ränder der Figuren sind nicht scharf abgesetzt, sondern verblässen von einem sehr hellen Kern aus allmählich auf Null.

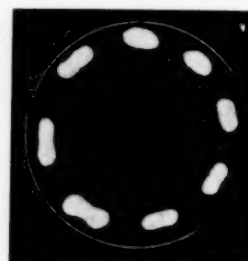
2. Beim Einschalten zündet die Entladung an der Anode in einem Vollkreis in der Mitte, der sich innerhalb etwa einer Sekunde zu der Endfigur ausbreitet. Beim Wasserstoff verläuft der vermutlich gleiche Zündvorgang so schnell, daß man davon nichts sieht. Man hat beim Einschalten den Eindruck, daß die endgültige Figur von vornherein entsteht.

¹⁾ F. Keller, l. c.

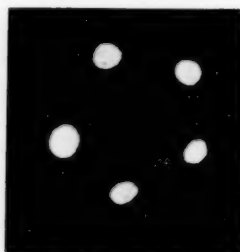
Die einzelnen Figuren sind viel größer als bei Wasserstoff. Ihre Zahl also bei gleicher Stromstärke und gleichem Druck viel kleiner. Infolge der allmählichen Abnahme der Fleckenhelligkeit nach den Rändern zu erscheinen die Flecken in der Photographie um so kleiner, je kürzer die



7,03 Torr. 26,3 mA.



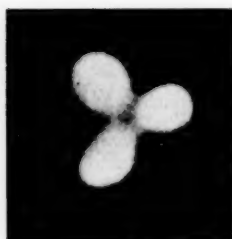
7,03 Torr. 139,0 mA.



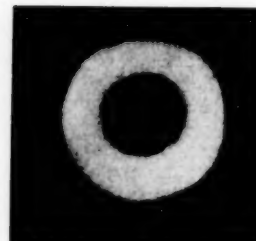
4,32 Torr. 76,0 mA.



4,32 Torr. 117,5 mA.



2,62 Torr. 55,0 mA.



2,62 Torr. 109,5 mA.

Fig. 8. Anodenfiguren in N_2 .

Belichtungsdauer ist. Sie sind beispielsweise in Wirklichkeit viel größer, als sie auf der mit $\frac{1}{50}$ sec aufgenommenen Fig. 8 erscheinen.

Die Werte der folgenden Tabellen 4 bis 6 sind aus Aufnahmen erhalten, die mit enger Blende $\frac{1}{2}$ sec lang belichtet waren, und deren Fleckengröße der mit dem Auge beobachteten annähernd entsprach, die aber infolge verschiedener durch Reflexe entstandener Schleier nicht so schön sind wie die der Fig. 8.

Tabelle 4. Stickstoff. Versuchsreihe 1.

 p = Druck; F = gesamte Fläche der Anodenglimmhaut; i = Stromstärke.

p Torr	F cm ²	i mA	F/i	$F \cdot p$ i
2,42	77,1	52,0	1,48	
	48,4	36,2	1,34	
			Mittel: 1,41	3,41
3,11	118,7	149,0	0,796	
	47,8	45,0	0,662	
			Mittel: 0,929	2,89
3,66	133,4	131	1,018	
	67,1	96,8	0,693	
	44,6	55,0	0,811	
	22,6	39,0	0,579	
	18,9	25,3	0,747	
			Mittel: 0,770	2,82
6,54	90,4	160,0	0,565	
	62,7	108,0	0,581	
	44,5	137,0	0,325	
	28,2	82,0	0,345	
	16,54	34,5	0,480	
			Mittel: 0,459	3,00
				Mittel: 3,03

Tabelle 5. Stickstoff. Versuchsreihe 2.

p Torr	F cm ²	i mA	F/i	$p \cdot F$ i
3,11	47,4	49,0	0,970	3,01
4,55	100,1	121,0	0,827	3,76
5,32	56,0	81,0	0,693	3,69
6,37	65,2	132,0	0,494	3,15
6,37	53,4	105,0	0,509	3,24
				Mittel: 3,37

Tabelle 6. Stickstoff.

 p = Druck; d_f = Durchmesser der Einzelflecken.

p Torr	d_f cm	$\frac{d_f^2 \pi}{4}$	$\frac{d_f^2 \pi}{4} \cdot p$
6,54	3,28	8,44	55,2
3,66	4,02	12,75	46,7
3,11	5,28	21,9	68,0
2,42	5,63	24,9	60,2
			Mittel: 57,5

Die Tabellen 1 bis 6 zeigen, daß hier die gleichen Gesetze gelten wie bei Wasserstoff. $\frac{p \cdot F}{i}$ ist konstant und von dem Werte des Wasserstoffs nicht sehr verschieden, wenn auf gleichen Druck bezogen wird. Wird dagegen, wie es richtig ist, auf gleiche freie Weglänge bezogen, so ist die Zusammenziehung bei Wasserstoff viel stärker als bei Stickstoff. Ebenso ist $\frac{d_f^2 \cdot p}{4}$ konstant, aber sechsmal so groß, wie bei Wasserstoff.

Die Verschiedenheiten zwischen Stickstoff und Wasserstoff sind erklärlich, wenn angenommen wird, daß die Verluste durch unelastische Stöße bei Stickstoff geringer sind als bei Wasserstoff. Dann ist keine so starke Zusammenziehung nötig, und infolgedessen braucht auch die Unterteilung nicht so weit zu gehen wie bei Wasserstoff.

VII. Die Erscheinungen bei sehr großer Stromdichte.

Wird nicht wie bei den bisherigen Versuchen eine sehr große, sondern eine kleine Anode benutzt, so daß die Stromdichte an ihr sehr groß gemacht werden kann, so überlagern sich von einer bestimmten Stromdichte an der die Anode bedeckenden gleichmäßigen Anodenglimmhaut halbkugelige Buckel, die wie leuchtende Perlen aussehen und über die Anode regelmäßig verteilt sind. Sie sind in einer früheren Veröffentlichung beschrieben worden¹⁾. Da sie in dem für alle Gasentladungen so wertvollen Buche von v. Engel und Steenbeck, Bd. II auf S. 64 irrtümlich gedeutet worden sind, sei kurz auf ihre Erklärung eingegangen. Die Dicke des Anodenfallraumes wird um so geringer, je größer die Stromdichte wird. Infolgedessen wird die Zahl der Zusammenstöße der Elektronen in ihr schließlich so gering, daß sie zur Erzeugung der erforderlichen Mengen positiver Ionen nicht mehr ausreicht. Dann muß die Entladung entweder einen anomalen, also erhöhten Anodenfall zulassen, oder sie muß die Oberfläche der Anodenglimmhaut und die Zahl der wirksamen Zusammenstöße vergrößern. Wieder tut sie das, wozu die wenigste Spannungserhöhung nötig ist. Das ist das Abheben der Anodenglimmhaut von der Oberfläche in Form halbkugeliger Erhöhungen. Dadurch wird erstens die Oberfläche vergrößert und zweitens die Zahl der wirksamen Zusammenstöße, die jetzt auch noch im Innenraum der Halbkugel erfolgen können. Der Durchmesser der Halbkugeln ist dem Gasdruck umgekehrt proportional. Die Verteilung dieser Halbkugeln über

¹⁾ A. Güntherschulze u. F. Keller, ZS. f. Phys. **81**, 799, 1933.

die Oberfläche folgt ganz analogen Gesetzen, wie die Verteilung der Anodenglimmhautflecke beispielsweise in Fig. 3. Sie stellen gleichsam Doppelschichten dar.

Eine etwas abweichende Erklärung erfordern diese halbkugeligen Büschel bei den Edelgasen, wie sie in der angegebenen Veröffentlichung beschrieben sind. Sie entstehen dadurch, daß an die Stelle der gleichmäßigen, die ganze Anode bedeckenden Glimmhaut plötzlich eine Halbkugel in der Mitte der Anode springt, während die übrige Glimmhaut vollkommen verschwindet, wobei die Spannung z. B. in Neon um 3 Volt fällt. Dieser Vorgang beruht darauf, daß bei Edelgasen Ionisierung mit der Anregungsspannung möglich wird, sobald die Stromdichte für die Erzeugung genügend Mengen metastabiler Atome hinreicht. Das ist oberhalb einer bestimmten Stromstärke der Fall, sobald der Strom sich auf einen kleinen Raum konzentriert. Hat diese Konzentrierung stattgefunden, so bleibt sie bis zu wesentlich kleineren Stromstärken bestehen (l. c.).

VIII. Vergleich mit der Schichtentladung.

1. Schichten in reinem Wasserstoff. Wir wiederholen: Die Zusammenziehung der Strömung zu Flecken an der Anode ist ein Minimumproblem. Die Flecken ziehen sich zusammen, weil dadurch Spannung gespart wird. Spannung wird gespart, weil die Elektronen bei langsamer Beschleunigung über viele freie Weglängen hin durch die schon bei 0,5 e-Volt beginnenden unelastischen Stöße unverhältnismäßig viel Energie verlieren, ehe sie die Ionisierungsenergie erreichen. Daraus möchten wir folgende Arbeitshypothese für die geschichtete Entladung in Wasserstoff ableiten: Die geschichtete Entladung in Wasserstoff ist ebenfalls ein Minimumproblem. Bei konstantem Gradienten würde die ungeschichtete positive Säule in Wasserstoff eine Spannung brauchen, die durch unelastische Stöße und Neutralisierung an den Gefäßwänden in die Höhe getrieben wird. Kann dadurch Spannung gespart werden, daß die Elektronen nicht gleichmäßig beschleunigt werden, sondern einen Teil des Weges mit sehr geringer Geschwindigkeit zurücklegen, wobei die Verluste durch unelastische Stöße gering sind, um dann plötzlich auf einer kurzen Strecke zur Ionisierungsspannung beschleunigt zu werden, so tritt diese Entladungsform, d. h. die Aufteilung in Schichten ein. Die dazu erforderliche Raumladung schafft sich die Entladung durch diesen Vorgang selbst. Sobald an einer Stelle die Ionisierung häufiger wird als an anderen, tritt an ihr eine feldsteigernde Raumladung auf, die die Ionisierungshäufigkeit

an dieser Stelle weiter erhöht, bis eine weitere Vergrößerung der Raumladung keinen weiteren Vorteil mehr bringt. Die Raumladung aber entsteht in jeder Ionisierungszone, ebenso wie in der Anodenglimmhaut, durch die verschiedene Abwanderungsgeschwindigkeit der neugebildeten Elektronen und positiven Ionen. Für die Ausbildung einer hinreichenden Raumladung ist eine ganz bestimmte vom Druck abhängige Mindeststromdichte nötig, unterhalb deren demnach Schichten nicht möglich sind.

Wir behaupten also: Die Anodenflecke und die Schichten der positiven Säule haben die gleiche Ursache. Die Anodenflecke sind parallel geschaltete Schichten, die Schichten der positiven Säule sind in Reihe geschaltete Anodenflecke.

2. *Schichten durch Verunreinigungen mit elektronegativen Gasen.* Elektronegative Gase bilden durch Anlagerung von Elektronen negative Ionen. Diese Bildung geht da am stärksten vor sich, wo am meisten Elektronen geringer Geschwindigkeit entstehen, d. h. in den Ionisierungszonen. Negative Ionen sind aber eben so starke Raumladungsbildner wie die positiven. Sie schaffen also ebenfalls eine Raumladung und damit die Ausbildung diskreter Ionisierungszonen. D. h. beim Vorhandensein elektronegativer Verunreinigungen können auch in Edelgasen Schichten erzeugt werden.

3. *Laufende Schichten in reinen Edelgasen.* Unter II. war erwähnt, daß beispielsweise im Niedervoltbogen durch metastabile Atome eine Verringerung der erforderlichen Spannung unter die Ionisierungsspannung möglich ist. Bei genügender Stromdichte müssen sich auch in der positiven Säule genügende Mengen metastabile Atome bilden. Die größte Konzentration der metastabilen Atome liegt aber nicht an der Stelle größter Ionisierung, sondern davor. Als bald verlagert sich die Stelle stärkster Ionisierung eben mit Hilfe der metastabilen Atome in die Zone größter Konzentration der metastabilen Atome hinein. Die Folge ist die Verschiebung der Raumladung an diese Stelle und die Verlagerung der metastabilen Zone davor. So ergibt sich, daß die metastabile Zone und die Raumladungszone hintereinander herlaufen. Das ist die Ursache der laufenden Schichten. Auch hier ist eine gewisse Mindeststromdichte nötig, um die metastabilen Atome in genügender Konzentration entstehen zu lassen, ferner diejenigen Reinheitsbedingungen, ohne die sie überhaupt nicht entstehen können.

Nur wenn diese Bedingungen erfüllt sind, können laufende Schichten entstehen. Auch hier möchten wir diese Ausführungen zunächst nur als eine Arbeitshypothese betrachtet wissen, die zu prüfen ist.

Für alle drei Schichtarten aber gilt, daß jede einzelne Schicht ihr Gesetz in sich selbst trägt. Wenn an der Stelle der Schicht die Zusammenziehung zur Schicht einen Spannungsgewinn bringt, so erfolgt die Zusammenziehung. Wie die Verhältnisse an anderen Stellen der Säule sind, ist dafür ganz gleichgültig. Die Auffassung, daß jede Schicht die folgende erzeugt, halten wir für verfehlt. Schon die Tatsache, daß von 100 und mehr Schichten die letzten ebenso scharf sind wie die ersten, widerlegt diese Auffassung.

IX. Schluß.

Zum Schluß möchten wir noch einmal betonen, daß die vorgetragenen Behauptungen zunächst lediglich Arbeitshypothesen für die weitere Untersuchung der geschichteten Entladung sein sollen. Diese wollen wir alsbald gründlich in Angriff nehmen.

Der deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Mitteln und Apparaten für die Versuche.

(Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung m. b. H.
Osram-Konzern.)

Beitrag zur Erklärung der Wirkungsweise von Hohlkathoden.

Von A. Lompe in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 21. März 1938.)

Besteht eine Kathode aus einander zugekehrten Teilen, so kann man die bekannte Hohlkathodenwirkung beobachten, daß sich nämlich bei einer bestimmten Spannung (= Kathodenfall) eine beträchtlich größere Stromdichte einstellt als an einer ebenen Kathode; anders ausgedrückt: es ist bei größeren Stromstärken der Kathodenfall an einer Kathode mit Hohlkathodenwirkung beträchtlich kleiner als an einer ebenen mit gleicher Oberfläche. Alle Versuche und Anschauungen über die Wirkungsweise^{1) 2) 3)} sind angestellt mit ebenen Kathodenteilen, die sich in einem bestimmten Abstand gegenüberstehen. In der Praxis werden aber Hohlkathoden fast ausschließlich in der Form von Hohlzylindern verwendet, von denen Güntherschulze¹⁾ sagt, daß sie die gleiche Hohlkathodenwirkung hätten wie zwei einander gegenüberstehende Teilkathoden, da jedem Flächenstück der inneren Fläche ein Flächenstück parallel gegenübersteht. Da sich jedoch bei Untersuchungen gezeigt hat, daß bei Hohlzylindern eine Hohlkathodenwirkung auch noch auftritt, wenn eine Beeinflussung durch Elektronen von gegenüberliegenden Kathodenteilen nicht anzunehmen ist, können die obigen Überlegungen für Hohlzylinder nicht zutreffen.

Bei gekrümmten Kathoden tritt offenbar bereits eine gegenseitige Beeinflussung solcher Fallraumgebiete auf, die unmittelbar benachbart sind. Es wurde deshalb vermutet, daß die Untersuchung der Stromabhängigkeit des Kathodenfalles an Kathoden mit gleichförmiger Krümmung, d. h. also an Kathoden aus Kugelabschnitten, besonders geeignet sei, die Wirkungsweise des Hohlkathodenfalles an Zylindern erklären zu können. Wenn man mehrere solche Kathoden benutzt, die alle die gleiche Oberflächengröße, aber verschiedene Krümmungsradien haben, so ist zu erwarten,

¹⁾ A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **19**, 313, 1923; **30**, 175, 1924; ZS. f. techn. Phys. **11**, 49, 1930. — ²⁾ K. Geiger, ZS. f. Phys. **106**, 17, 1937. — ³⁾ A. v. Engel u. M. Steenbeck, Elektr. Gasentladungen, Berlin 1934, Bd. II, S. 114.

daß
radiu
radiu
es in
Vorv
Dru

Kathodenfall

Fig. 1
der
des F

der
für
Da
erg
Ein
ode
stat
der
Es
kle
Ein
Ka

daß die Kennlinien der Kathodenfälle eine Abhängigkeit vom Krümmungsradius zeigen, und zwar, daß der Kathode mit dem kleinsten Krümmungsradius die kleinsten Absolutbeträge und die kleinste Steigung entsprechen, wie es in Fig. 1 schematisch angedeutet ist. Dies hat sich in der Tat in einigen Vorversuchen bei Kathoden mit Krümmungsradien von 8,5 bis 25 mm und Drucken von 2 bis 10 Torr bestätigt. In Fig. 2 ist als vorläufiges Ergebnis

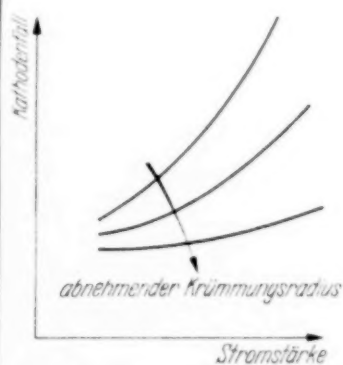


Fig. 1. Schematische Darstellung der Stromstärkenabhängigkeit des Kathodenfalls an Kathoden aus Kugelabschnitten.

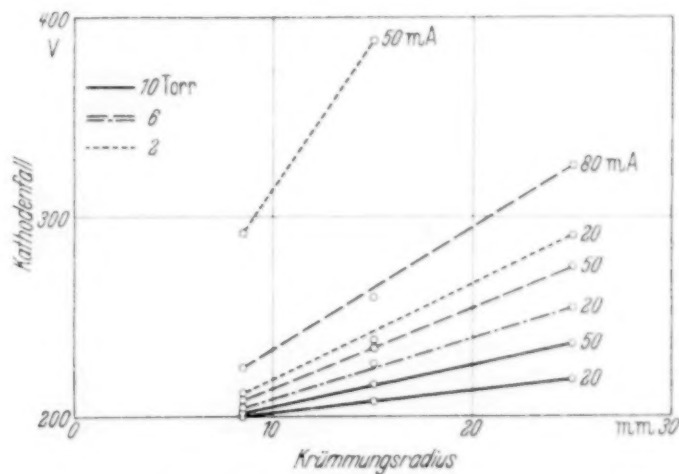


Fig. 2. Abhängigkeit des anomalen Kathodenfalls vom Krümmungsradius an Kugelabschnittskathoden gleicher Oberflächengröße (Eisen-Neon).

der Kathodenfall gegen den Krümmungsradius der Kathoden aufgetragen für die Drücke 2, 6 und 10 Torr Ne und Stromstärken von 20, 50 und 80 mA. Da sich durchweg gleichmäßig steigende Linienzüge ohne Sprungstellen ergeben, kann man also bei hohlgekrümmten Kathoden nicht von dem Einsetzen einer Hohlkathodenwirkung bei einem bestimmten Radius oder Gasdruck sprechen, sondern es findet ein allmählicher Übergang statt von den hohen Werten der ebenen Kathoden zu den niedrigen Werten der oben erwähnten Kathoden mit einander gegenüberstehenden Teilen. Es tritt demnach schon bei jeder Kathode mit hohler Krümmung eine Verkleinerung des Kathodenfalles ein, und zwar in dem Maße ihrer Krümmung. Eine genaue Untersuchung, auch über die Richtung des Feldes vor solchen Kathoden, ist an anderer Stelle in Angriff genommen.

Nachweis der negativen Dispersion an elektrisch angeregtem Helium.

Von **M. Kruse** in Hamburg*).

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 24. März 1938.)

Es wird an Hand von Dispersionsmessungen nach der Hakenmethode von Roschdestwensky¹⁾ die negative Dispersion an einigen von den $2s^3S$ - und $2p^3P$ -Zuständen des Heliumtriplettensystem ausgehenden Übergängen nachgewiesen. Zu diesem Zwecke werden erstmalig Dispersionsmessungen an der Linie $\lambda = 10830 \text{ \AA}$ gemacht. Zur Erzeugung der Interferenzen an der Linie $\lambda = 3889 \text{ \AA}$ wird ein neuartiges, extrem lichtstarkes und vollkommen linienfreies Kontinuum benutzt. — Die Auswertung der Hakenaufnahmen erfolgt nach einer für Multiplettsysteme errechneten Dispersionsformel. — Schließlich wird nach Abschätzung der experimentell nicht exakt zu ermittelnden relativen f -Werte einiger Übergänge der Anstieg der Besetzungszahlen für die betrachteten Zustände angegeben und eine Abschätzung der Absolutwerte vorgenommen.

1. Einleitung.

Außerhalb des eigentlichen Absorptionsgebietes einer Spektrallinie lautet die quantentheoretische Dispersionsformel unter der Voraussetzung, daß es sich um eine isolierte Spektrallinie in einem verdünnten Gase handelt²⁾:

$$n - 1 = \frac{e^2}{4\pi c^2 m} \frac{\lambda_{kj}^3}{\lambda - \lambda_{kj}} N_j f_{kj} \left[1 - \frac{N_k g_j}{N_j g_k} \right]. \quad (1)$$

Zusammenfassend kann man hierin

$$N_j f_{kj} \left[1 - \frac{N_k g_j}{N_j g_k} \right] = \mathfrak{R}_{kj} \quad (2)$$

setzen. Dann bedeutet \mathfrak{R}_{kj} die in der klassischen Dispersionsformel auftretende „Zahl der Dispersionselektronen/cm³“.

Es bedeuten ferner: N_j = Zahl der Atome im (unteren) Zustand j pro cm³, N_k = Zahl der Atome im (oberen) Zustand k pro cm³, g_j, g_k = die statistischen Gewichte der beiden zu der entsprechenden Spektrallinie gehörigen Zustände.

*) D 83.

¹⁾ D. Roschdestwensky, Ann. d. Phys. **39**, 307, 1912. — ²⁾ R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **48**, 15, 1928 (U. a. D. I). Die Arbeiten „Untersuchungen über die anomale Dispersion angeregter Gase“ werden abgekürzt stets mit „U. a. D.“ bezeichnet.

Als „negative Dispersion“ bezeichnet man den Effekt, daß der Wert von \Re um so kleiner wird, je größer die Besetzungszahl des oberen Zustandes (N_k) im Verhältnis zu der des unteren Zustandes (N_j) ist, also die Wirkung des negativen Gliedes in dem Klammerausdruck der Gleichung (2) auf die Dispersion.

Bei Untersuchung der Dispersion an *unangeregten* Gasen überwiegt N_j , die Besetzungszahl des Grundzustandes, immer derart, daß das Verhältnis $N_k:N_j$ viel zu klein ist, um sich bemerkbar machen zu können. Um also den von der Quantentheorie geforderten Effekt der negativen Dispersion nachweisen zu können, muß man daher *angeregte* Gase untersuchen, bei denen naturgemäß das Verhältnis $N_k:N_j$ merklich sein sollte. Dazu untersucht man am besten die \Re -Werte verschiedener, vom gleichen unteren Zustand j ausgehender Übergänge, da hier bei allen Übergängen die N_j gleichbleiben, während zu jedem Übergang ein verschiedenes N_k gehört. Versuche dieser Art sind schon von Kopfermann und Ladenburg¹⁾ am Neon mit positivem Erfolg gemacht worden, jedoch sind dort die beobachteten Effekte der negativen Dispersion an den einzelnen untersuchten Linien nicht sehr deutlich, da die verschiedenen \Re -Werte sich in ihrem Verlauf nur wenig voneinander unterscheiden.

Es erschien also wichtig, für den Nachweis der negativen Dispersion ein geeigneteres Objekt zu wählen. Ladenburg²⁾ machte seinerzeit darauf aufmerksam, daß am Helium ein für diesen Zweck besonders günstiger Fall vorzuliegen scheine. Es handelt sich hierbei in der Hauptsache um die Übergänge von dem metastabilen $2s\ ^3S_1$ -Zustand nach den $p\ ^3P$ -Zuständen (s. Termschema in Fig. 1). An dem Unterschied des Verlaufs der \Re -Werte der beiden ersten Glieder dieser Serie (10830 und 3889 Å) sollte sich die negative Dispersion besonders stark bemerkbar machen, da anzunehmen ist, daß der $2p\ ^3P$ -Term infolge seines verhältnismäßig kleinen Energieunterschiedes zum metastabilen $2s\ ^3S$ -Term von diesem aus bedeutend stärker angeregt wird als der viel höher liegende $3p\ ^3P$ -Term. Frühere Messungen der anomalen Dispersion an angeregtem Helium³⁾ hatten auch gezeigt, daß der $2p\ ^3P$ -Term, welcher ja zugleich der untere Zustand für die Linie $\lambda = 5876\text{ Å}$ ist, schon bei verhältnismäßig geringen Stromstärken eine wesentliche Anregung zeigt. Mit Hilfe von Dispersionsmessungen an dieser Linie sollte man daher in der Lage sein, eine direkte Kontrolle über die Besetzung N_k des oberen Zustandes der Linie $\lambda = 10830\text{ Å}$ auszuüben.

¹⁾ H. Kopfermann u. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **65**, 167, 1930 (U. a. D. V). — ²⁾ R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **48**, 15, 1928 (U. a. D. I). — ³⁾ S. Levy, ZS. f. Phys. **72**, 578, 1931 (U. a. D. VII).

Weiterhin war zu hoffen, daß der $3p\ ^3P$ -Zustand (oberer Zustand der Linie $\lambda = 3889\ \text{\AA}$) und der $3d\ ^3D$ -Zustand (oberer Zustand der Linie $\lambda = 5876\ \text{\AA}$) im Verhältnis zu den Zuständen $2s\ ^3S$ und $2p\ ^3P$ nur schwach angeregt werden, so daß die Linien $\lambda = 3889\ \text{\AA}$ und $\lambda = 5876\ \text{\AA}$ so gut wie keine negative Dispersion zeigen. Dann wären alle Bedingungen gegeben, die negative Dispersion an $\lambda = 10830\ \text{\AA}$ quantitativ zu verfolgen.

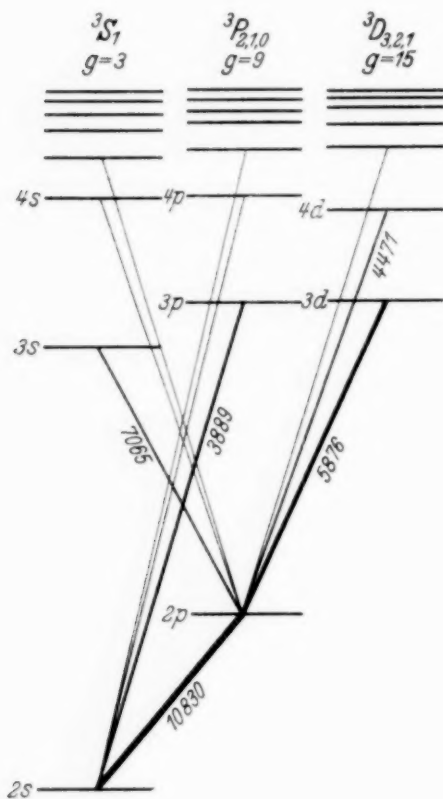


Fig. 1. Termschema des He-Triplett-systems.

Die Schwierigkeiten, welche damals der Ausführung dieser Messungen entgegenstanden, lagen erstens in der Unmöglichkeit, infolge Fehlens des geeigneten Plattenmaterials Interferenzen in der Gegend der Linie $\lambda = 10830\ \text{\AA}$ zu photographieren, zweitens im Fehlen eines geeigneten kontinuierlichen Spektrums für die Erzeugung der Interferenzen in der Gegend der Linie $\lambda = 3889\ \text{\AA}$ ¹⁾.

Die Sachlage hat sich seitdem insofern geändert, als die Agfa neuerdings Spezial-Infrarotplatten herstellt, deren Empfindlichkeitsmaximum bei etwa $10500\ \text{\AA}$ liegt, so daß die Photographie von Interferenzen bei $10830\ \text{\AA}$ durchaus in den Bereich der Möglichkeiten gerückt ist. Ferner sind in der letzten

Zeit verschiedene neue, lichtstarke Kontinua entdeckt worden, so daß die Hoffnung bestand, ein für diesen Zweck geeignetes, linienfreies Kontinuum in der Nähe der Linie $\lambda = 3889$ zu finden.

Die im folgenden mitgeteilten Versuche haben sich zum Ziel gesetzt, den vorher beschriebenen Plan zum Nachweis der negativen Dispersion an Helium auszuführen. Es hat sich dabei herausgestellt, daß nicht nur der $2p\ ^3P$ -Zustand, sondern *alle* untersuchten höheren Terme unter den gewählten Versuchsbedingungen so stark angereichert sind, daß an *allen* untersuchten Linien eine merkliche negative Dispersion auftritt.

¹⁾ Die Intensität des Kohlebogenkontinuums ist an dieser Stelle schon ziemlich schwach. Außerdem aber stören die sehr starken CN-Banden ganz erheblich.

2. Apparatur und Meßmethode.

Die Meßmethode ist die übliche Roschdestwenskysche¹⁾ Hakenmethode zum Nachweis der anomalen Dispersion²⁾.

Die Lichtquelle A wurde zunächst auf eine Blende B_1 abgebildet, deren Durchmesser so gewählt war, daß die durch die Linse L_2 erzeugten und durch die Blende B_2 begrenzten Strahlenbündel möglichst ohne Reflexionen an den Glaswänden der Vergleichsrohre durch diese hindurchgelangen. Zu diesem

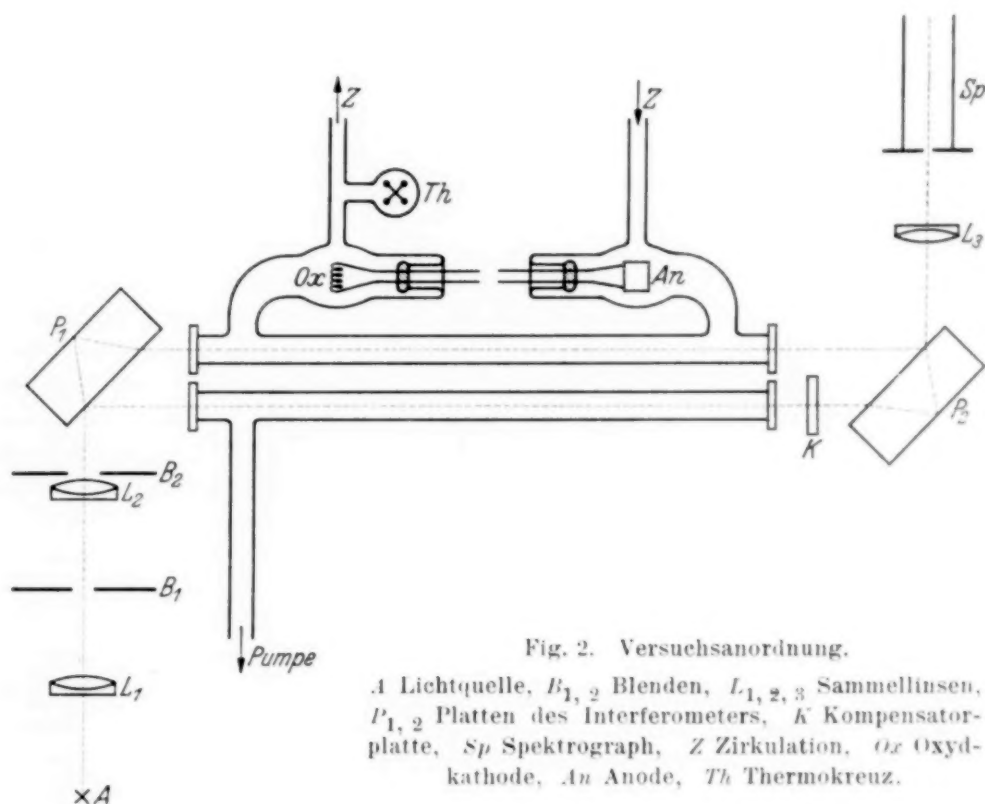


Fig. 2. Versuchsanordnung.

A Lichtquelle, $B_1, 2$ Blenden, $L_1, 2, 3$ Sammellinsen, $P_1, 2$ Platten des Interferometers, K Kompensatorplatte, Sp Spektrograph, Z Zirkulation, Ox Oxyd-kathode, An Anode, Th Thermokreuz.

Zwecke und im Interesse möglichst guter Lichtausbeute bildet die Linse L_2 die Blende B_1 im Innern der Rohre ab. Das auf die Platte P_1 eines Jaminschen Interferometers³⁾ auftreffende Strahlenbündel wird durch diese in zwei kohärente, zueinander parallele Strahlenbündel zerlegt, welche durch die Platte P_2 wieder vereinigt werden und bei geeigneter Stellung der Platten ein System von horizontalen Interferenzstreifen niedriger Ordnung ergeben, welche durch die Linse L_3 auf den Spalt eines stigmatischen Spektrographen abgebildet werden. Durch Einschalten einer planparallelen Kompensator-(Glas)-Platte in den Strahlengang des unerregten Vergleichsrohres kann man die Ordnung der

¹⁾ D. Roschdestwensky, Ann. d. Phys. **39**, 307, 1912; L. Puccianti, Il Nuovo Cimento **2**, 257, 1901. — ²⁾ H. Kopfermann u. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **48**, 26, 1928 (U. a. D. II). — ³⁾ Dem Kaiser Wilhelm-Institut in Berlin-Dahlem, vor allem seinem Leiter, Herrn Prof. P. A. Tiessen, möchte ich an dieser Stelle für die Überlassung des Jaminschen Interferometers meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Interferenzen beliebig erhöhen und erhält dann die von Roschdestwensky¹⁾ benutzten schrägen Interferenzstreifen.

Jamin und Spektrograph²⁾ waren dieselben, wie sie Kopfermann und Ladenburg benutzten³⁾. Bei dem Spektrographen konnte außer der normalen Kameralinse von 180 cm Brennweite ein Telesystem mit $f = 360$ cm verwendet werden, welches im Interesse möglichst großer Auflösung für die meisten Messungen benutzt wurde.

Besondere Vorsichtsmaßregeln betreffs Erschütterungsfreiheit des Aufbaues waren in diesem Falle nicht nötig, da die gesamte Apparatur auf einem Zementfundament zu ebener Erde stand. Jedoch erwies es sich als nötig, um ein Wandern der Interferenzen infolge Schlierenbildung zu verhindern, den gesamten optischen Teil der Apparatur mit dem Entladungsrohr in einen von der übrigen Apparatur (Lichtquelle mit Widerständen und Zirkulationsapparatur) getrennten Raum unterzubringen. Auf diese Weise entstanden auch bei den längsten Belichtungszeiten (etwa 4 Stunden für die Linie $\lambda = 10830 \text{ \AA}$) keine merkbaren Unschärfen in den Interferenzen.

Das Entladungsrohr und ebenso das unerregte, evakuierte Vergleichsrohr waren Glasröhren von 1,10 m Länge und 10 mm lichter Weite. Die große Länge wurde deshalb gewählt, um auch bei kleinen Effekten, wie bei der Linie $\lambda = 3889 \text{ \AA}$, noch gut meßbare Werte zu erhalten. Beide Rohre wurden, um Druckunterschiede durch Erwärmung bei verschiedenen Entladungsstromstärken nach Möglichkeit auszuschalten, in Wasser gekühlt. Als Kathoden wurden technische Oxydkathoden der Osram-Gesellschaft verwendet. Anoden- und Kathodenseite des Entladungsrohres waren mit je einer Oxydkathode und einer sie umgebenden Ni-Anode versehen. Auf der Kathodenseite war die Hilfsanode nötig zum Formieren der Kathode nach dem Einsetzen. Die Hilfskathode auf der Anodenseite wurde dazu verwendet, die Anode durch Elektronenbombardement im Vakuum auf helle Rotglut zu erhitzen, um sie zu entgasen. Da es bei Untersuchungen über anomale Dispersion an angeregten Gasen sehr auf Reinheit des untersuchten Gases⁴⁾ ankommt, und sowohl die Kathoden, als auch die verschiedenen in der Apparatur verwandten Hähne dauernd geringe Mengen Gas abgaben (in der Hauptsache Wasserstoff), wurde es nötig, während der z. T. sehr langen Belichtungszeiten dauernd über Kohle in flüssiger Luft zu zirkulieren. Die Zirkulationspumpe wurde elektrisch geheizt und bei allen Messungen mit derselben Stromstärke betrieben, um stets gleiche Zirkulationsgeschwindigkeit zu erhalten.

Durch wiederholtes Ausglühen der Elektroden vor den Messungen, sowie dauernde Zirkulation wurde erreicht, daß auch bei hohen Stromstärken die „H β “ im Taschenspektroskop nicht mehr sichtbar war.

Aus früheren Arbeiten über anomale Dispersion⁵⁾ geht hervor, daß der Verlauf der \mathfrak{R} -Werte mit dem Strom sehr stark druckabhängig ist. Es mußte daher, um die an den verschiedenen Linien erhaltenen Meßreihen aufeinander beziehen zu können, sehr auf Druckkonstanz geachtet werden. Der Druck wurde durch ein direkt hinter der Kathode am Zirkulationsweg angebrachtes

¹⁾ D. Roschdestwensky, Ann. d. Phys. **39**, 307, 1912. — ²⁾ Für die Überlassung des verwendeten großen Plangitters danke ich Herrn Prof. G. Joos, Göttingen. — ³⁾ H. Kopfermann u. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **48**, 26, 1928 (U. a. D. II). — ⁴⁾ Das verwendete Helium wurde freundlicherweise von der Firma Griesogen in Frankfurt a. M. zur Verfügung gestellt und enthielt nur geringe Mengen Neon als Verunreinigung. — ⁵⁾ S. Levy, ZS. f. Phys. **72**, 578, 1931 (U. a. D. VII).

Thermokreuz dauernd überwacht. Gemessen wurde bei einem Druck von 1,00 mm Hg am Thermokreuz, welches in diesem Bereich eine Ablesung von etwa $1/100$ mm Hg gestattete. Die Konstanz der Eichkurve des Thermokreuzes wurde fast täglich kontrolliert. Dadurch wurde erreicht, daß Kontrollmessungen an der Linie $\lambda = 3889 \text{ \AA}$, die etwa 6 Monate nach den ersten Messungen gemacht wurden, innerhalb der Meßfehler die gleichen Werte ergaben, wie die ursprünglichen Messungen.

Als Lichtquelle wurde im allgemeinen eine mit etwa 15 bis 20 Amp. betriebene selbstregulierende Bogenlampe benutzt. Lediglich bei der Linie $\lambda = 3889 \text{ \AA}$ mußte eine andere Lichtquelle verwendet werden. Es ist wichtig, daß das Kontinuum zur Erzeugung der Interferenzen möglichst lichtstark ist, damit die bei hohen Stromstärken sehr intensiven Spektrallinien nicht zu stark überstrahlen und möglicherweise die Haken der Interferenzen überdecken. Das Kohlekontinuum ist bei 3889 \AA schon ziemlich schwach, außerdem aber stören die in dieser Gegend sehr starken CN-Banden erheblich bei der Ausmessung der Hakenabstände.

Zur Erzeugung der Interferenzen an der Linie $\lambda = 3889 \text{ \AA}$ wurde ein eingeeingter Lichtbogen in Wasserdampf verwendet¹⁾. Der Bogen brennt an freier Luft durch eine wasserumspülte Düse (Fig. 3a). Durch die starke Einschnürung des Bogens in der Düse treten sehr hohe Temperaturen auf, so daß auf beiden Seiten der Düse Dampfstrahlen mit hoher Geschwindigkeit austreten, die den Bogen stabilisieren. Läßt man den Bogen statt nur durch eine Düse durch drei zueinander winklig stehende Düsen brennen (Fig. 3b), so läßt sich erreichen, daß der mittlere Teil des Bogens praktisch nur in Wasserdampf brennt und vollkommen CN-frei ist. Außerdem kann dann eine sehr lange leuchtende Schicht ausgenutzt werden. Die Zündung erfolgte durch einen die beiden Kohleelektroden verbindenden, durch die Düsen geführten Al-Draht, der plötzlich durchgebrannt wurde und den Bogen durch die Düsen zog. Zum Betrieb des Bogens waren bei 25 bis 30 Amp. etwa 800 Volt nötig. Der Bogen brannte durch zwei Düsen von je 6 mm Durchmesser (D_1 , D_3) und eine Düse von 4,5 mm Durchmesser (D_2). Der Querschnitt des leuchtenden Bogens war dabei nur etwa 1 mm^2 , die ausnutzbare Länge 30 mm. Durch die bei den hohen Stromdichten auftretenden hohen elektrischen Feldstärken, Temperaturen und Drucke werden die auftretenden Linien extrem verbreitert, so daß die höheren Glieder²⁾

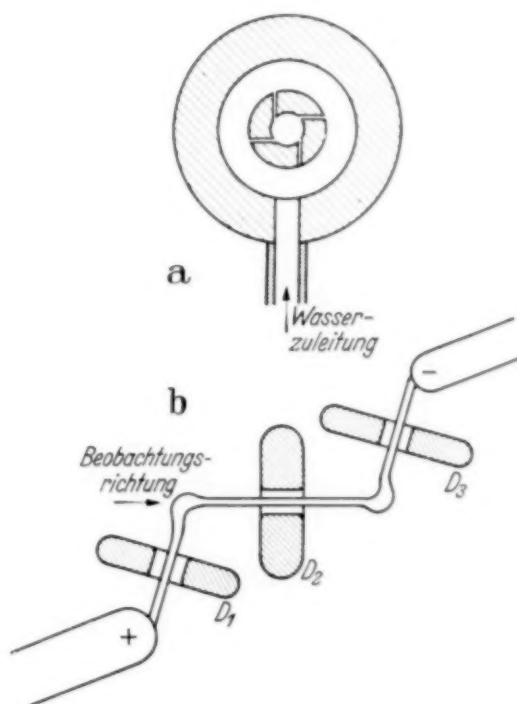


Fig. 3.
a) Lichtbogendüse nach Gerdien und Lotz. b) Aufstellung der Düsen.

¹⁾ Entwickelt wurde diese Art des Bogens von H. Gerdien und A. Lotz, Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonzern **2**, 489, 1922; A. Lotz, ZS. f. techn. Phys. **15**, 187, 1934. — ²⁾ Neben einem sehr starken Kontinuum treten nur die Serienlinien des atomaren Wasserstoffs auf.

der Balmer-Serie vollkommen im Kontinuum verschwinden. Auf diese Weise erhält man in der Gegend der He-Linie $\lambda = 3889 \text{ \AA}$ ein sehr starkes, durch das Wasserstoffkontinuum und die stark verbreiterte „H ζ “ erzeugtes Kontinuum, welches die Intensität des positiven Kraters des Kohlebogens in dieser Gegend weit übertrifft.

Für spätere Messungen stellte die Osram-Studiengesellschaft¹⁾ freundlicherweise eine Hg-Höchstdrucklampe zur Verfügung, die in dieser Gegend ein vollkommen linienfreies Kontinuum aufweist und in der Intensität dem oben beschriebenen Bogen mindestens gleichkommt. Dabei ist sie bedeutend bequemer im Betrieb als der erwähnte Bogen, der ziemlich schwer über längere Zeiten (etwa 20 min) stabil zu halten ist, während die Hg-Lampe nach dem Einschalten keiner besonderen Wartung bedarf und bei 220 Volt nur etwa 6 Amp. verbraucht.

Es wurden folgende Linien ausgemessen:

Tabelle 1. Versuchsbedingungen.

(A)	Übergang	Ordnung	Kamera- brennweite	Dispersion	Plattensorte	Belichtung
10 830	$2s-2p$	I.	180 cm	8.8 \AA/mm	Agfa-Infrarot ²⁾ „1050 b“	etwa 4 Std.
3 889	$2s-3p$	IV.	360	1,2	Agfa-Ultraviolettplatte	„ 15 Min.
5 876	$2p-3d$	III.	360	1,6	Agfa-Isopan ISS	„ 3 „
4 471	$2p-4d$	IV.	360	1,2	Agfa-Spektral- Blau-Ultrarapid	„ 10 „
7 065	$2p-3s$	III.	360	1,5	Agfa-Infrarot „720“	„ 20 „

3. Auswertung der Hakenaufnahmen (siehe Fig. 4).

Die in dieser Arbeit betrachteten Zustände besitzen außer den s^3S -Termen, die naturgemäß einfach sind, Tripletstruktur. Jedoch fallen bereits beim $2p^3P$ -Zustand die beiden Terme mit höherem statistischem Gewicht nahezu zusammen (3P_2 und 3P_1 mit $g = 5$ und $g = 3$), so daß praktisch nur zwei Terme, der eine mit dem statistischen Gewicht $g_1 = 1$ und der andere mit $g_2 = 8$ vorhanden sind. Die Aufspaltung der übrigen Tripletterme ($3p, 3d$) ist so klein, daß sie selbst bei der großen hier verwendeten Auflösung nicht mehr getrennt werden können. Es besteht daher

¹⁾ Ich möchte an dieser Stelle der Osram-Studiengesellschaft, insbesondere Herrn Dr. Ewest, für ihr freundliches Entgegenkommen danken. Es handelt sich um eine von der Studiengesellschaft für Versuchszwecke entwickelte Quarzlampe. (S. Rompe u. W. Thouret, ZS. f. techn. Phys. **15**, 377, 1934.)

— ²⁾ Die verwendeten Infrarotplatten wurden vom Sensibilisierungslaboratorium der Agfa-Filmfabrik in Wolfen mehrmals frisch angefertigt. Ich danke hiermit Herrn Prof. Dr. Eggert für sein außergewöhnliches Entgegenkommen, wodurch diese Arbeit erst ermöglicht wurde.

jede der ausgemessenen Linien, bis auf $\lambda = 3889 \text{ \AA}$, die einfach ist, praktisch nur aus zwei Komponenten (λ_1 und λ_2), welche durch die Aufspaltung des $2p^3P$ -Terms hervorgerufen werden. Man kann demnach nicht mehr von

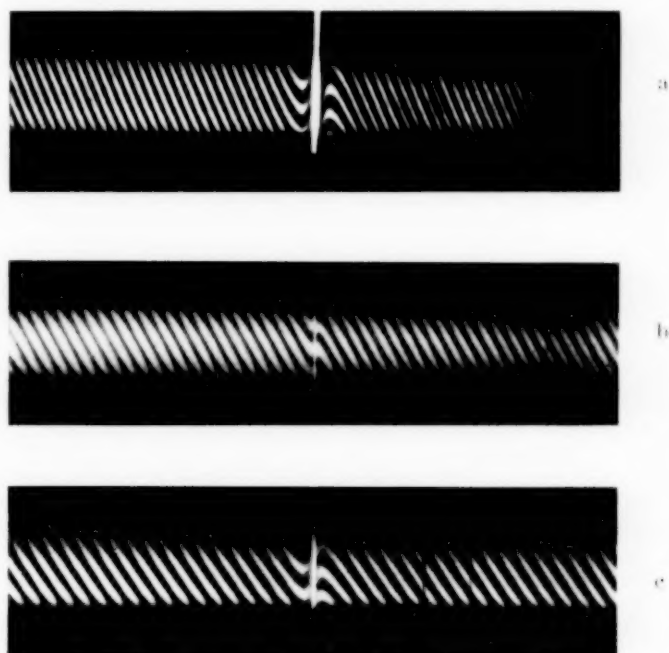


Fig. 4. Beispiele von Hakenaufnahmen nach Roschdestwensky an den He-Linien:

a) $\lambda = 10830 \text{ \AA}$, b) $\lambda = 3889 \text{ \AA}$, c) $\lambda = 5876 \text{ \AA}$.

isolierten Spektrallinien reden und muß in der Dispersionsformel über die Beiträge der einzelnen Komponenten summieren.

Es läßt sich leicht zeigen, daß unter diesen Bedingungen Gleichung (1) die Gestalt annimmt:

$$n - 1 = \frac{e^2}{4\pi c^2 m} \lambda_0^2 \Re_{kj} \left\{ \frac{g_1}{\lambda - \lambda_1} + \frac{g_2}{\lambda - \lambda_2} \right\}, \quad (3)$$

wobei \Re_{kj} den \Re -Wert der Gesamtlinie darstellt und g bzw. g_1 und g_2 sich auf den praktisch allein aufspaltenden $2p^3P$ -Term beziehen. Dabei ist dann

$$g = g_1 + g_2 = 9. \quad (4)$$

Als Formel für die Auswertung der Hakenabstände folgt dann [Maximum und Minimum der Kurve $n - 1 = f(\lambda)$]

$$-\frac{\partial(n-1)}{\partial\lambda} = \frac{e^2}{4\pi c^2 m} \lambda_0^2 \Re_{kj} \left\{ \frac{1/9}{(\lambda - \lambda_1)^2} + \frac{7/9}{(\lambda - \lambda_2)^2} \right\} = \frac{K}{d}, \quad (5)$$

Hierbei sind: λ_1 , λ_2 die Wellenlängen der beiden Komponenten der untersuchten Spektrallinie, λ gibt die Lage des Hakenmaximums an,

d = Länge der leuchtenden Schicht der Entladung (100 cm), K = eine Apparaturkonstante, die aus dem Wellenlängenabstand der schrägen Interferenzstreifen berechnet wird¹⁾.

Die Auswertung der Gleichung (5) erfolgte graphisch für jede Linie einzeln. Dies war nötig, da die verschiedenen Linien ja in Wellenlängenmaß verschiedene Abstände zwischen den Komponenten haben. Die Gleichung gibt die Lage der Hakenmaxima in bezug auf die Komponenten der Linie. Da nun die Haken auf beiden Seiten der Linie verschiedene Abstände haben, und wegen der „Verbreiterung“²⁾ der Linien bei höheren Stromstärken die Ausmessung der Hakenabstände von den einzelnen Komponenten dann unsicher ist, ist es zweckmäßig, den *gegenseitigen* Abstand der Haken voneinander zu messen. Es wurde daher für die Haken zu beiden Seiten der Linie die Funktion

$$\frac{1/9}{(\lambda - \lambda_1)^2} + \frac{8/9}{(\lambda - \lambda_2)^2} = \frac{C}{\Re}$$

aufgetragen, und daraus die Funktion

$$\frac{\Re}{C} = f(\Delta\lambda)$$

ermittelt (siehe Fig. 5). Dabei bedeutet λ = Lage der Hakenmaxima zu beiden Seiten der Linien, $\Delta\lambda$ = gegenseitiger Abstand der Haken voneinander (in Å).

Die Konstante $C = \frac{K}{d} \frac{4\pi c^2 m}{e^2 \lambda_0^3}$ wurde dann auf oben beschriebene Weise aus dem Abstand der Interferenzstreifen und der Länge der leuchtenden Schicht errechnet.

Bei kleinen Stromstärken, wo die Linien noch nicht sehr breit sind, kann \Re direkt durch Messung der Hakenabstände gegen die Linien aus Gleichung (5) gewonnen werden. Da bei kleinen Stromstärken, also kleinen \Re -Werten, der Abstand des Hakens gegen die Linie auf der Seite der schwächeren Komponente sehr klein wird und daher schwer zu messen ist, wurden im letzteren Falle die Hakenabstände gegen die Linie auf der Seite der stärkeren Komponente gemessen und nach Gleichung (5) ausgewertet. Bei der Linie $\lambda = 3889$ Å, wo die Auflösung des Spektrographen nicht

¹⁾ Man wählt hierzu m Streifen in der Nachbarschaft der Linie aus, mißt den Wellenlängenabstand $\Delta\lambda$ des ersten zum m -ten Streifen und berechnet: $K = \frac{m\lambda}{\Delta\lambda}$. — ²⁾ Diese Verbreiterung der Linien ist wohl zur Hauptsache durch Überstrahlung infolge hoher Intensität verursacht.

ausreichte, um die Komponenten voneinander zu trennen, war dies jedoch nicht möglich. Hier wurde die nötige Genauigkeit durch Häufung der Messungen und Mittelwertbildung erreicht.

Die graphische Auswertung der Gleichung (5) hat ergeben, daß diese nur bei kleinen Hakenabständen einen wesentlich anderen Wert für \Re ergibt, als die für Singulettlinien berechnete¹⁾. In allen Fällen, wo die Hakenabstände gegenüber den Abständen der einzelnen Komponenten der Linie voneinander groß genug sind, ergibt die Gleichung (5) nur eine geringe Korrektur von wenigen Prozent (siehe Fig. 5).

Bei großen Hakenabständen, wo die Wirkung der schwächeren Komponente, welche sich nur mit $\frac{1}{9}$ an der Dispersion beteiligt, in der Nähe der beiden Haken nahezu gleich ist, bewirkt dies nur eine Verschiebung beider Haken in gleicher Richtung. Die gegenseitigen Abstände der Haken gegeneinander bleiben dabei nahezu ebenso groß, als wenn die schwache Komponente mit der stärkeren zusammenfiel. Bei kleinen Hakenabständen ist die Wirkung der schwächeren Komponente auf der Seite der stärkeren Komponente sehr klein, auf der Seite der schwächeren Komponente dagegen merklich, so daß in diesem Falle ein größerer Hakenabstand resultiert als bei Singulettlinien.

Die wahrscheinlichen Meßfehler betragen: Bei der Linie $\lambda = 10830 \text{ \AA}$ etwa 5% bei den kleinsten, bis etwa 2% bei den größten Meßwerten; bei $\lambda = 3889 \text{ \AA}$ etwa 8 bis 10% bei den kleinsten, bis 4% bei den größten Werten; bei $\lambda = 5876 \text{ \AA}$ etwa 6% bei den kleinsten, bis 2% bei den größten Werten. Die Linien $\lambda = 4471 \text{ \AA}$ und $\lambda = 7065 \text{ \AA}$ wurden nur überschlägig gemessen, um einen Anhaltspunkt für den Verlauf der f -Werte in den verschiedenen Serien zu bekommen, und um zu sehen, ob die \Re -Werte der Linie $\lambda = 5876 \text{ \AA}$ noch eine wesentlich negative Dispersion zeigen.

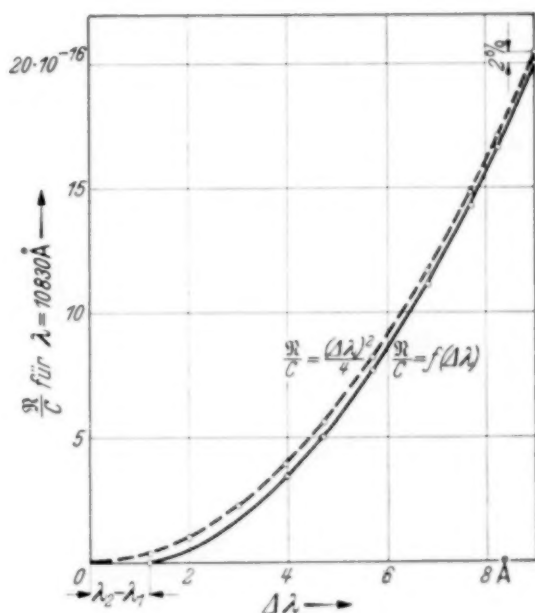


Fig. 5. Abhängigkeit der \Re -Werte vom Hakenabstand (— für Tripletlinien, --- für Singulettlinien).

¹⁾ $\Re = \frac{4 \pi c^2 m}{e^2} \frac{K}{4d} \frac{1}{\lambda_0^3} \lambda^2$, siehe U. a. D. II., H. Kopfermann u. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. 48, 26, 1928.

Tabelle 2 gibt die Meßergebnisse für die an den verschiedenen Linien gemessenen \mathfrak{R} -Werte in Abhängigkeit von der Stromstärke im Entladungsrohr.

Tabelle 2. Abhängigkeit der \mathfrak{R} -Werte vom Strom. (Die in der Tabelle angegebenen Werte sind mit 10^{11} zu multiplizieren).

Übergang	λ (Å)	Stromstärken in mA							
		5,0	10	15	25	50	75	100	125
$2s-2p$	10 830	7,85	12,41	15,78	19,7	23,1	24,2	24,2	23,4
$2s-3p$	3 889	1,1	1,6	2,05	2,68	3,48	3,70	3,82	3,70
$2p-3d$	5 876	—	0,4	—	1,1	2,57	3,98	5,23	6,33
$2p-4d$	4 471	—	—	—	—	0,6	—	1,16	—
$2p-3s$	7 065	—	—	—	—	0,5	—	0,6	—

Übergang	λ (Å)	Stromstärken in mA						
		150	200	250	300	350	400	500
$2s-2p$	10 830	22,8	21,4	20,3	19,5	—	17,1	15,1
$2s-3p$	3 889	3,62	3,51	3,38	3,27	—	3,09	2,70
$2p-3d$	5 876	7,45	8,87	9,42	9,84	10,0	10,13	9,40
$2p-4d$	4 471	—	1,82	—	1,94	—	1,93	2,20
$2p-3s$	7 065	—	0,93	—	0,99	—	0,97	0,99

Der Verlauf der \mathfrak{R} -Werte der Linien $\lambda = 10830$ Å, $\lambda = 3889$ Å und $\lambda = 5876$ Å ist in Fig. 6 dargestellt.

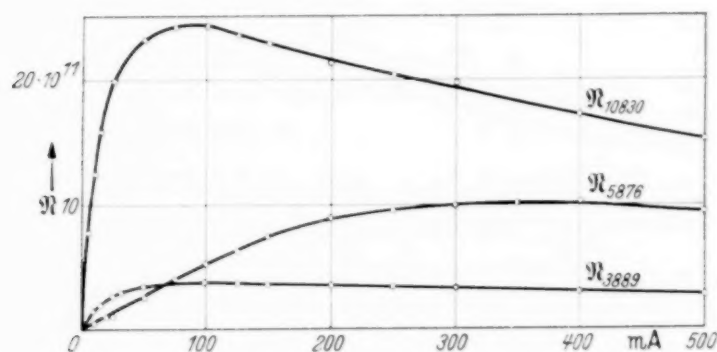


Fig. 6. Gemessene \mathfrak{R} -Werte in Abhängigkeit vom Strom im Entladungsrohr.

Es soll hier bereits auf den charakteristischen Unterschied in dem allgemeinen Kurvenverlauf der Linien aufmerksam gemacht werden: Die \mathfrak{R} -Werte der beiden auf dem metastabilen $2s^3S$ -Term endigenden Übergänge steigen bei kleinen Strömen steil an entsprechend der starken Anreicherung des metastabilen Zustandes, um nach Erreichen eines Maximums bald wieder ziemlich stark abzufallen. Die auf dem nicht metastabilen $2p^3P$ -Term endigenden Übergänge steigen sehr viel langsamer an und zeigen selbst bei 500 mA nur einen äußerst schwachen Abfall. (Der Verlauf der \mathfrak{R} -Werte der hier nicht gezeichneten Linien $\lambda = 4471$ Å und $\lambda = 7065$ Å ist sehr ähnlich wie der der Linie $\lambda = 5876$ Å.) Auf die näheren Zusammenhänge, die diese Unterschiede im Verlauf der Kurven bedingen, wird später noch näher eingegangen. (Siehe das Ende der Arbeit.)

4. Nachweis der negativen Dispersion.

Definitionsgemäß gilt für die Übergänge $\lambda = 10830 \text{ \AA}$, $\lambda = 3889 \text{ \AA}$ und $\lambda = 5876 \text{ \AA}$ nach Gleichung (2):

$$\mathfrak{R}_{10830} = N_{2s} f_{10830} \left[1 - \frac{N_{2p} g_s}{N_{2s} g_p} \right], \quad (6a)$$

$$\mathfrak{R}_{3889} = N_{2s} f_{3889} \left[1 - \frac{N_{3p} g_s}{N_{2s} g_p} \right], \quad (6b)$$

$$\mathfrak{R}_{5876} = N_{2p} f_{5876} \left[1 - \frac{N_{3d} g_p}{N_{2p} g_d} \right], \quad (6c)$$

Wenn bei den benutzten Stromstärken sich keine negative Dispersion bemerkbar machen würde, wenn also das negative Glied in den Klammerausdrücken gegen 1 zu vernachlässigen wäre, so müßte z. B. das Verhältnis $\mathfrak{R}_{10830} / \mathfrak{R}_{3889}$ gleich dem Verhältnis f_{10830} / f_{3889} und somit stromunabhängig sein. Fig. 7, wo

$\mathfrak{R}_{10830} / \mathfrak{R}_{3889}$ in Abhängigkeit vom Strom im Entladungsrohr aufgetragen ist, zeigt, daß diese Annahme nicht zutrifft¹⁾. Die \mathfrak{R} -Werte

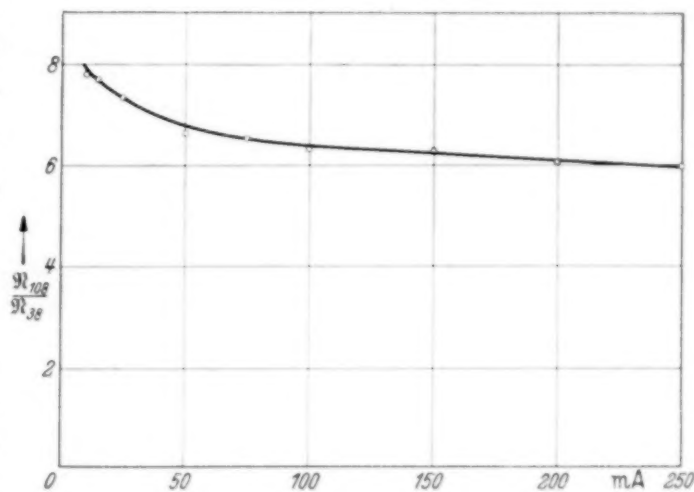


Fig. 7. $\mathfrak{R}_{10830} / \mathfrak{R}_{3889}$ in Abhängigkeit vom Strom.

der Linie $\lambda = 10830 \text{ \AA}$ ändern sich mit wachsender Stromstärke *langsamer* als die \mathfrak{R} -Werte der Linie $\lambda = 3889 \text{ \AA}$. Da beide Linien zu demselben *unteren* Zustand ($2s^3S_1$) gehören, kann dieser Unterschied im Verlauf der \mathfrak{R} -Werte nur auf der verschieden starken Einwirkung der *oberen* Zustände ($2p^3P$ und $3p^3P$) beruhen, und zwar in dem Sinne, daß sich bei $\lambda = 10830 \text{ \AA}$ die negative Dispersion stärker bemerkbar macht, als bei $\lambda = 3889 \text{ \AA}$. Ob bei letzterer überhaupt eine wesentliche Einwirkung des oberen Zustandes auf die Dispersion vorhanden ist, kann aus dieser Diskussion nicht geschlossen werden. Bezüglich der Besetzungszahlen des $2p^3P$ -Zustandes kann man aber sicher sagen, daß N_{2p} wenigstens bei höheren Strömen größenordnungsmäßig mit N_{2s} vergleichbar wird, da die Größe der \mathfrak{R} -Werte

¹⁾ Da die \mathfrak{R} -Werte für $\lambda = 3889 \text{ \AA}$ bei kleinsten Stromstärken ziemlich unsicher sind, wurde zur Bildung des Verhältnisses $\mathfrak{R}_{10830} / \mathfrak{R}_{3889}$ der Wert bei 5 mA nicht benutzt.

der Linie $\lambda = 5876 \text{ \AA}$ zeigt, daß bei den vorliegenden Anregungsbedingungen der $2p^3P$ -Zustand bereits merklich besetzt ist. Ob das Absinken der \mathfrak{R} -Werte von $\lambda = 10830 \text{ \AA}$ und $\lambda = 3889 \text{ \AA}$ oberhalb 100 mA allein auf der Wirkung der negativen Dispersion beruht, oder ob die Besetzungszahlen des $2s^3S$ -Zustandes bei höheren Stromstärken wieder abnehmen und so z. T. das beobachtete Wiederabnehmen der \mathfrak{R} -Werte bedingen, soll später besprochen werden (siehe S. 329).

Um über die Mitwirkung der übrigen hier interessierenden oberen Zustände ($3p^3P$ und $3d^3D$) etwas aussagen zu können, kombiniert man am besten die drei Gleichungen (6) folgendermaßen:

$$\frac{\mathfrak{R}_{10830}}{\mathfrak{R}_{3889}} + \alpha \frac{\mathfrak{R}_{5876}}{\mathfrak{R}_{3889}} = \beta - \frac{\bar{N}_{3d} - \bar{N}_{3p}}{\mathfrak{R}_{3889}}. \quad (7)$$

Hierbei bedeuten:

$$\alpha = \frac{f_{10830}}{f_{5876}} \cdot \frac{g_s}{g_p},$$

$$\beta = \frac{f_{10830}}{f_{3889}},$$

$$\bar{N}_{3d} = N_{3d} f_{10830} \cdot \frac{g_s}{g_d},$$

$$\bar{N}_{3p} = N_{3p} f_{10830} \cdot \frac{g_s}{g_p}.$$

Die linke Seite von Gleichung (7) enthält außer dem unbekannten Wert von α nur gemessene Größen. Trägt man also für verschiedene Werte

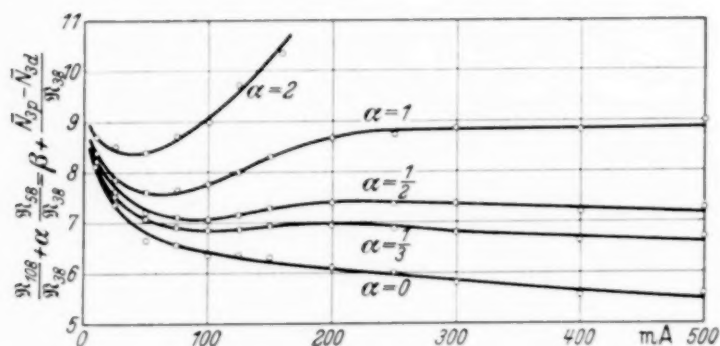


Fig. 8. Darstellung der Gleichung (7) für verschiedene Werte von α .

des Parameters α die linke Seite von Gleichung (7) auf, so erhält man die Kurvenschar der Fig. 8. Wenn die Besetzungszahlen N_{3d} und N_{3p} gegenüber N_{2s} vernachlässigt werden könnten, so müßte für mindestens einen Wert von α die dazugehörige Kurve parallel zur Stromachse verlaufen, da dann die rechte Seite der Gleichung (7) den konstanten Wert $\beta = f_{10830}/f_{3889}$

hätte. Die Tatsache aber, daß *alle* Kurven starke Krümmungen aufweisen, beweist, daß sich auch N_{3p} und N_{3d} an der negativen Dispersion beteiligen¹⁾.

Aus dieser zunächst rein qualitativen Diskussion geht also hervor, daß an den drei hier besprochenen Linien negative Dispersion vorhanden ist, und, wie sich später zeigen wird, sogar in ganz beträchtlichem Maße.

5. Auswertung der Versuchsergebnisse.

a) *Die relativen f -Werte.* Da die negative Dispersion sich — im Gegensatz zu den Untersuchungen am Neon²⁾ — hier bis herunter zu kleinsten Stromstärken bemerkbar macht, ist eine genaue Bestimmung der relativen f -Werte unmöglich.

Vergleicht man nur Linien mit gleichem *unteren* Zustand, so ergeben sich folgende Aussagen:

1. Da $\frac{\mathfrak{R}_{10830}}{\mathfrak{R}_{3889}} = \frac{f_{10830}}{f_{3889}} \left(\frac{3N_{2s} - N_{2p}}{3N_{2s} - N_{3p}} \right)$ ist, gibt das Verhältnis $\mathfrak{R}_{10830}/\mathfrak{R}_{3889}$ bei dem Strom Null eine untere Grenze für f_{10830}/f_{3889} . Denn da N_{2p} bei hohen Stromstärken bestimmt größer ist als N_{3p} , kann der Klammerausdruck höchstens den Wert 1 annehmen und wird möglicherweise sogar immer kleiner als 1 bleiben.

Aus dem Verlauf der Kurven in Fig. 7 folgt als untere Grenze für das Verhältnis f_{10830}/f_{3889} ein Wert, der sicher größer ist als 8. Im folgenden soll mit $\beta = 9$ gerechnet werden³⁾.

2. Der Vergleich der \mathfrak{R} -Werte für $\lambda = 5876 \text{ \AA}$ mit $\lambda = 4471 \text{ \AA}$ bzw. $\lambda = 7065 \text{ \AA}$ ergibt als untere Grenze für:

$$\frac{f_{5876}}{f_{4471}} \gtrsim 5 \quad \text{und} \quad \frac{f_{5876}}{f_{7065}} \gtrsim 10.$$

Auch in diesen Werten steckt noch die Wirkung der negativen Dispersion. Es ist hier nicht möglich, das unter 1 angewandte Verfahren der Extrapolation anzuwenden, da die \mathfrak{R} -Werte für $\lambda = 4471 \text{ \AA}$ und $\lambda = 7065 \text{ \AA}$ wegen ihrer Kleinheit nur recht roh bestimmt werden konnten.

¹⁾ Obwohl es hier genügt, anzunehmen, daß nur einer der beiden Zustände merklich besetzt ist, muß doch angenommen werden, daß beide mehr oder weniger stark angereichert sind, da zunächst kein Grund vorhanden ist, einen der beiden Zustände besonders zu bevorzugen. — ²⁾ H. Kopfermann u. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **65**, 167, 1930 (U. a. D. V). — ³⁾ Aus Fig. 7 ist wegen der Unsicherheit der \mathfrak{R} -Werte für $\lambda = 3889 \text{ \AA}$ unterhalb von 10 mA nicht eindeutig zu ersehen, gegen welchen Wert das Verhältnis $\mathfrak{R}_{10830}/\mathfrak{R}_{3889}$ für den Strom Null konvergiert.

3. Das Verhältnis $f_{10\,830}/f_{5876}$, dessen Größe zur Auswertung der Versuchsergebnisse von Bedeutung ist, konnte experimentell nicht ermittelt werden. Dazu wäre, da beide Linien zu verschiedenen *unteren* Zuständen führen, eine Kombination von Dispersions- und Intensitätsmessungen erforderlich. Letztere sind, wegen des großen Wellenlängenunterschiedes der beiden Linien mit heutigen Mitteln kaum mit einiger Genauigkeit durchführbar. Es läßt sich aber auf Grund theoretischer Überlegungen abschätzen, daß $f_{10\,830}/f_{5876} \sim 1$ ist¹⁾. $\lambda = 5876 \text{ \AA}$ ist nämlich sehr nahe wasserstoffähnlich. Man geht also wohl nicht fehl, wenn man f_{5876} annähernd gleich dem f -Wert des entsprechenden Wasserstoffüberganges setzt, also etwa gleich 0,6²⁾. Aus dem f -Summensatz für die Serie $2s\,^3S_1 - mp\,^3P$ schätzt man andererseits für $f_{10\,830}$ ungefähr denselben Wert 0,6 ab, woraus sich das obige Verhältnis ergibt.

Aus 1 und 3 läßt sich zusammenfassend sagen, daß:

$$\frac{f_{10\,830}}{f_{3889}} \sim 9 \quad \text{und} \quad \frac{f_{10\,830}}{f_{5876}} \sim 1$$

sein muß, wobei der erste Wert wesentlich sicherer ist als der zweite.

Wie diese Werte mit den theoretischen absoluten f -Werten, die neuerdings von Hylleraas angegeben wurden, in Einklang zu bringen sind, soll im Anhang besprochen werden.

b) *Die Besetzungszahlen der angeregten Zustände.* Mit Hilfe des Wertes von β läßt sich die Differenz $\bar{N}_{2p} - \bar{N}_{3p}$ unmittelbar aus dem experimentellen Material angeben. Es ist nämlich:

$$\beta \mathfrak{R}_{3889} = N_{2s} f_{10\,830} \left(1 - \frac{N_{3p} g_s}{N_{2s} g_p} \right),$$

so daß durch Differenzbildung mit Gleichung (6a) folgt:

$$\bar{N}_{2p} - \bar{N}_{3p} = \beta \mathfrak{R}_{3889} - \mathfrak{R}_{10\,830}.$$

Mit $\beta = 9$ erhält man aus den Zahlenwerten der Tabelle 2 die Kurve der Fig. 9, aus der zu ersehen ist, daß bei kleinen Strömen der $2p\,^3P$ -Zustand stark bevorzugt vor dem $3p\,^3P$ -Zustand angeregt wird, während bei höheren Stromwerten die Anreicherung der beiden Zustände annähernd parallel läuft, vielleicht mit einer schwachen Bevorzugung des $3p\,^3P$ -Terms. Die Wahl der Konstanten β bestimmt lediglich den Absolutwert von $\bar{N}_{2p} - \bar{N}_{3p}$, nicht aber ihren charakteristischen Verlauf.

Weiterhin gibt die Beziehung:

$$\bar{N}_{2p} - \bar{N}_{3d} = \alpha \mathfrak{R}_{5876},$$

¹⁾ Hierauf machte mich freundlicherweise Herr Prof. Unsöld aufmerksam.
— ²⁾ Vgl. beispielsweise H. Bethe, Handb. d. Phys. XXIV, 1, S. 443.

die sich ohne weiteres aus Gleichung (6c) herleitet, die Möglichkeit, auch das relative Auffüllen des $2p^3P$ - und des $3d^3D$ -Terms in Abhängigkeit von der Stromstärke zu verfolgen (siehe Fig. 9, die mit $\alpha = 1/3$ ¹⁾ berechnet ist). Der wesentlich flachere Verlauf dieser Kurve zeigt, daß das Auffüllen der betrachteten Zustände von kleinen Strömen an ziemlich parallel läuft.

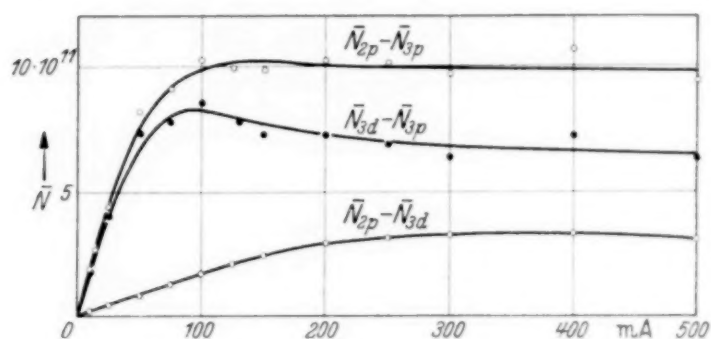


Fig. 9. Differenzwerte der „reduzierten“ Besetzungszahlen \bar{N} .

Schließlich kann man auch den Verlauf von $\bar{N}_{3p} - \bar{N}_{3d}$ durch Umrechnung von Gleichung (7) angeben. Es ist

$$\bar{N}_{3d} - \bar{N}_{3p} = \beta \mathfrak{R}_{3889} - \mathfrak{R}_{10830} - \alpha \mathfrak{R}_{5876},$$

wobei wiederum $\alpha = 1/3$ gesetzt ist¹⁾. Der zugehörige Kurvenverlauf, der ebenfalls in Fig. 9 dargestellt ist, läßt deutlich die anfänglich stärkere Anregung des $3d^3D$ -Terms erkennen²⁾. Erst von 100 mA an beginnt der $3p^3P$ -Zustand bezüglich seiner Besetzungszahlen langsam aufzuholen. Der Endwert von $\bar{N}_{3d} - \bar{N}_{3p}$ bei 500 mA bleibt wegen der Unsicherheit von α unsicher. Größeres α würde den Abfall steiler machen, jedoch ist der mögliche Variationsbereich von α nicht so groß, daß etwa bei 500 mA die Kurve die Stromachse erreichen könnte, was für $\alpha = 1$, d. h. $f_{10830}/f_{5876} = 3$ eintreten würde. Ein Wert 3 für das Verhältnis der betrachteten Oszillatorenstärken ist aber vom theoretischen Standpunkt aus, wie schon bemerkt, unmöglich (siehe auch den Anhang). Die Tatsache, daß bei den erreichten Stromstärken \bar{N}_{3d} noch merklich größer ist als \bar{N}_{3p} , erscheint auf den ersten Blick verwunderlich; denn die Terme $3p^3P$ und $3d^3D$ liegen energetisch fast auf gleicher Höhe (die Termdifferenz beträgt nur 520 cm⁻¹). Man sollte daher erwarten, daß, wenn es überhaupt zwischen irgendwelchen Zuständen bei den beobachteten Stromstärken zur Ausbildung einer Art von statistischem Gleichgewicht kommt, gerade diese beiden Zustände

¹⁾ Der Wert von $\alpha = 1/3$ ergibt sich aus dem angenommenen Verhältnis der f -Werte für die Linien $\lambda = 10830 \text{ \AA}$ und $\lambda = 5876 \text{ \AA}$. — ²⁾ Unabhängig von der Wahl von α und β bleibt auch hier der qualitative Verlauf der Kurve stets derselbe.

sich bei den höchsten Stromwerten einem solchen Gleichgewicht nähern. Da der Boltzmann-Faktor für das Verhältnis der Besetzungszahlen dieser beiden Zustände wegen der geringen Energiedifferenz für jede in Frage kommende spezifische Temperatur praktisch $= 1$ ist, so müßte dann $\bar{N}_{3d} \simeq \bar{N}_{3p}$ sein. Die Auswertung des Experiments zeigt aber, daß bei den verwendeten Stromstärken dies noch keineswegs der Fall ist: Der $3d\ ^3D$ -Zustand wird bezüglich seiner Anregung innerhalb der Beobachtungsgrenzen gegenüber dem $3p\ ^3P$ -Zustand bevorzugt.

Man kann diesen Sachverhalt verstehen, wenn man die Anregungsmöglichkeiten im Helium näher betrachtet. Augenscheinlich dient der metastabile $2s\ ^3S$ -Zustand als Reservoir, aus dem die Triplettzustände in hervorragendem Maße gespeist werden. Der Übergang zum $3p\ ^3P$ -Term ist vom $2s\ ^3S$ -Term aus optisch äußerst ungünstig (der f -Wert dieses Überganges ist ja eine Größenordnung kleiner als derjenige zum $2p\ ^3P$ -Term). Infolgedessen wird auch durch Elektronenstoß ein solcher Übergang keine große Übergangswahrscheinlichkeit besitzen. Der $3d\ ^3D$ -Term hingegen ist vom $2p\ ^3P$ -Term, der ja, als dem $2s\ ^3S$ -Term am nächsten liegend, von diesem aus besonders gut nachgefüllt wird, mit normalem f -Wert zu erreichen. Er selbst kann andererseits so gut wie gar nicht in den $3p\ ^3P$ -Term zerfallen, da wegen der kleinen Frequenz dieses Überganges die betreffende Emissionsübergangswahrscheinlichkeit extrem klein ist, kann aber von diesem aus durch Absorption und Elektronenstoß gut nachgeliefert werden. So ist der $3p\ ^3P$ -Term in seiner Anregungsmöglichkeit gegenüber den anderen betrachteten Termen stark benachteiligt und es bedarf hier schon sehr hoher Stromstärken, um die Selektivität der Anregung zu verwischen.

Über die Absolutwerte der Besetzungszahlen kann man nur recht unsichere Angaben machen, da es zu deren Bestimmung nötig ist, den Verlauf von N_{2s} anzugeben. Dies läßt sich aber nur in einer Weise tun, die nicht frei von Willkür ist. Immerhin sollte die Abschätzung größenordnungsmäßig richtig sein.

Man geht hierbei am besten so vor: Da

$$\beta \mathfrak{R}_{3889} = N_{2s} f_{10830} \left(1 - \frac{N_{3p}}{N_{2s}} \frac{g_s}{g_p} \right)$$

ist, so muß $N_{2s} f_{10830}$ stets oberhalb von $\beta \mathfrak{R}_{3889}$ verlaufen. Die Kurve $\beta \mathfrak{R}_{3889}$ (siehe Fig. 10) stellt also eine *untere* Grenze für die Werte von $N_{2s} f_{10830}$ dar. Andererseits kann $N_{2s} f_{10830}$ nicht beliebig hoch über die Kurve $\beta \mathfrak{R}_{3889}$ steigen, da dann der Absolutwert

$$\bar{N}_{3p} = N_{2s} f_{10830} - \beta \mathfrak{R}_{3889}$$

so große Werte annehmen würde, daß diese mit einem statistischen Gleichgewicht nicht mehr in Einklang gebracht werden könnten. Durch die Betrachtungen von S. 328 wird aber deutlich, daß die Besetzung des $3p^3P$ -Terms gegenüber dem $3d^3P$ - und $2p^3P$ -Zustand und somit auch gegenüber $2s^3S$ benachteiligt ist, daß also bei den maximal erreichten Stromstärken bezüglich des $3p^3P$ -Terms ein solches Gleichgewicht noch nicht erreicht ist. Dadurch wird der Verlauf von $N_{2s}f_{10830}$ nach oben hin begrenzt.

Ein möglicher solcher Verlauf für $N_{2s}f_{10830}$, der gleichzeitig plausible Werte für N_{2p} , N_{3p} und N_{3d} liefert, ist in Fig. 10 gestrichelt eingezeichnet

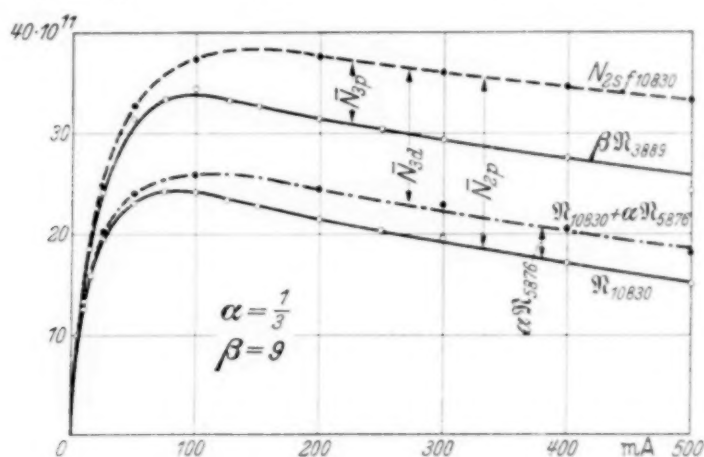


Fig. 10. Wirkung der negativen Dispersion an den Linien $\lambda = 10830 \text{ \AA}$ und $\lambda = 3889 \text{ \AA}$.

(das Wiederabsinken nach Erreichen eines Maximums ist notwendig, um einen einleuchtenden Verlauf für N_{2p} , N_{3p} und N_{3d} zu erhalten).

Aus der oben gemachten Eingrenzung folgt bei 500 mA für $N_{2s}f_{10830}$ ein Wert zwischen $3 \cdot 10^{12}$ und $3,5 \cdot 10^{12}$. Unter Zuhilfenahme des theoretischen Wertes von $f_{10830} \sim 0,6$ ergibt sich als Abschätzung für den Absolutwert von N_{2s} :

$$5 \cdot 10^{12} \leq N_{2s} \leq 6 \cdot 10^{12}.$$

Durch Vergleich mit der Besetzungszahl des Grundzustandes N_0 (unter Annahme einer Gastemperatur von 2000°C im Entladungsrohr und bei 1,0 mm Hg folgt: $N_0 = 2 \cdot 10^{16}$) ersieht man, daß etwa jedes dreitausendste Atom im $2s^3S$ -Zustand angeregt ist. Dieses Besetzungsverhältnis zwischen Grundzustand und metastabilem Zustand des Heliums liefert eine spezifische Temperatur von rund 25000° . Dieser Wert schwankt selbst bei wesentlich größeren Fehlergrenzen des N_{2s} -Wertes als den angegebenen wegen des großen Wertes von N_0 nur sehr wenig.

Über die spezifischen Temperaturen, die sich aus den relativen Besetzungszahlen der angeregten Zustände ergeben, kann nichts Sicheres

ausgesagt werden, da diese Besetzungszahlen in viel zu empfindlicher Weise von der Führung der N_{2s} -Kurve abhängen. Immerhin läßt sich durch geringes Variieren der N_{2s}/f_{10830} -Kurve erreichen, daß die Besetzungszahlen dieser Zustände ungefähr der oben angegebenen spezifischen Temperatur entsprechen¹⁾.

Im ganzen genommen scheint auch im Helium die Tendenz vorhanden zu sein, daß sich die Besetzungszahlen der verschiedenen angeregten Zustände einer Art von statistischem Gleichgewicht nähern, das sich allerdings — im Gegensatz zum Neon — erst bei wesentlich höheren Strom-

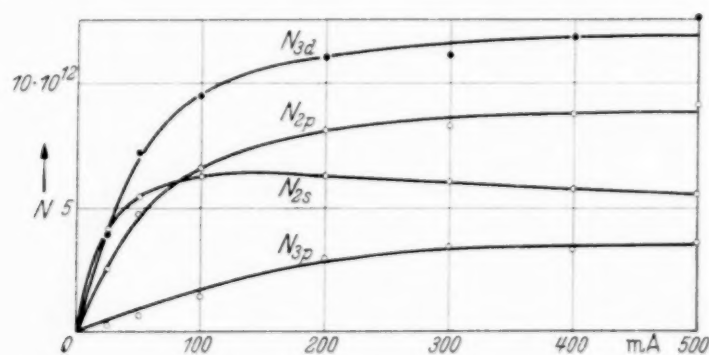


Fig. 11. Absolute Besetzungszahlen der betrachteten Zustände.

stärken einzustellen scheint. Bei Stromstärken bis zu einigen 100 mA macht sich die spezifische Anregung der einzelnen Terme noch durchaus bemerkbar.

Man kann schließlich aus dem Verlauf von N_{2s}/f_{10830} ersehen, daß an den untersuchten Übergängen die Mitwirkung der oberen Zustände bei der Dispersion erheblich ist (siehe Fig. 10): für $\lambda = 10830 \text{ \AA}$ z. B. drückt die negative Dispersion des $2p^3P$ -Zustandes die positive Dispersion des $2s^3S$ -Zustandes bei 500 mA etwa auf die Hälfte herab.

Die Besetzungszahlen des oberen Zustandes dieses Überganges ($2p^3P$) übersteigen bei hohen Strömen bereits diejenigen des unteren Zustandes ($2s^3S$), was auch zu erwarten ist, da der $2p^3P$ -Term ein dreimal so großes statistisches Gewicht besitzt wie der metastabile $2s^3S$ -Term.

Unter den angegebenen Bedingungen sollte der Anstieg der N -Werte mit dem Strom etwa so verlaufen, wie es in Fig. 11 gezeichnet ist. Aus den Kurvenverläufen, die zum mindesten qualitativ richtig sein dürften, geht deutlich hervor, warum die \mathfrak{R} -Werte von $\lambda = 10830 \text{ \AA}$ und $\lambda = 3889 \text{ \AA}$ bei kleinen Strömen so steil ansteigen. Hier überwiegt tatsächlich der

¹⁾ Der $3d^3D$ -Zustand wird allerdings, wenn man $\alpha = 1/3$ setzt, stets etwas bevorzugt. Vielleicht ist dadurch ein Hinweis dafür gegeben, daß man α etwas größer wählen muß. Bereits $\alpha = 1/2$ würde diese Bevorzugung völlig verwischen.

steile Anstieg der Besetzungszahlen des sich zuerst anreichernden metastabilen $2s\ ^3S$ -Terms gegenüber dem flacheren Verlauf des $2p\ ^3P$ -Terms. Bei $\lambda = 5876\ \text{\AA}$ dagegen, wo beide Zustände, der untere wie der obere, nichtmetastabil sind und sich also annähernd in gleicher Weise auffüllen, wird wegen der von kleinem Strom an vorhandenen starken Gegenwirkung des oberen Zustandes der \mathfrak{R} -Wert viel flacher verlaufen. Entsprechendes dürfte auch für die \mathfrak{R} -Werte der Linien $\lambda = 4471\ \text{\AA}$ und $\lambda = 7065\ \text{\AA}$ gelten.

Anhang.

Unmittelbar nach Fertigstellung dieser Arbeit erschien eine Untersuchung von Hylleraas¹⁾, der sich der großen Mühe unterzogen hat, die Absolutbeträge der f -Werte des Heliums nach der Quantenmechanik zu berechnen. Auf die hier benutzte Nomenklatur angewandt ergeben seine Berechnungen:

$$\begin{aligned} f_{10\ 830} &= 0,56, & f_{5876} &= 0,65, \\ f_{3889} &= 0,052, & f_{4471} &= 0,08, \\ & & f_{7065} &= 0,076. \end{aligned}$$

Die drei rechten Werte dürften ziemlich genau sein. Die beiden linken dagegen, deren numerische Berechnung ziemlich verwickelt ist, sind wohl mit Unsicherheiten von mindestens 10% behaftet. Das aus der Abschätzung des experimentellen Befundes angegebene Verhältnis $\beta = \frac{f_{10\ 830}}{f_{3889}} \sim 9$ stimmt recht gut mit dem Hylleraasschen Wert überein. Ebenso ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung für das Verhältnis $\frac{f_{10\ 830}}{f_{5876}} \sim 1$ ($\alpha = 1/3$). Für f_{5876}/f_{4471} folgt theoretisch der Wert 8, für f_{5876}/f_{7065} der Wert 9. Beide Werte können mit den experimentell gefundenen Grenzwerten in Einklang gebracht werden, wenn man eine entsprechende Wirkung der negativen Dispersion der betreffenden oberen Zustände in Rechnung zieht.

Die Arbeit wurde am Physikalischen Institut der Technischen Hochschule zu Berlin unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Kopfermann in der Zeit vom September 1935 bis April 1937 angefertigt. Die Veröffentlichung konnte aus äußeren Gründen erst jetzt stattfinden. Herrn Prof. Dr. Kopfermann möchte ich für die Anregung und stete Förderung der Arbeit an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

¹⁾ E. Hylleraas, ZS. f. Phys. **106**, 404, 1937.

Quantenvorgänge bei der biologischen Strahlenwirkung ¹⁾.

Von **K. Sommermeyer.**

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Februar 1938.)

Es wird gezeigt, daß weder der Durchgang eines raschen Elektrons durch den strahlenempfindlichen Bereich noch die Bildung eines Ions in diesem Bereich im gesamten Gebiet der Röntgen- und γ -Strahlen unabhängig von der Wellenlänge als Treffer definiert werden kann. Eine ganz allgemeine, für alle bisher untersuchten biologischen Strahlenreaktionen und für das gesamte Röntgen- und γ -Strahlengebiet gültige Trefferdefinition erhält man durch die Definition der wirksamen Durchgänge der raschen Elektronen durch den Trefferbereich. Ein Durchgang ist dann wirksam, wenn er mindestens ein Zentrum anregt (d. h. überhaupt zur biologischen Wirkung beiträgt). Aus der quantitativen Ausführung dieser Überlegung folgt, daß für sämtliche bisher untersuchten biologischen Strahlenreaktionen sich bei sehr kleinen Wellenlängen Unabhängigkeit der Trefferzahl und der Halbwertsdosis von der Wellenlänge ergeben muß. Bei größerer Wellenlänge muß von einer die betr. Reaktion kennzeichnenden Wellenlänge an Trefferzahl und Halbwertsdosis in einer Weise von der Wellenlänge abhängen, wie es die Glockersche Theorie zeigt. — Außerdem wird auf eine Möglichkeit hingewiesen, die Auffassung Dehlingers, nach der ein Gen einen Kristall darstellt, experimentell zu bestätigen.

Aus der Art der Abhängigkeit der biologischen Strahlenwirkung von der Dosis und der Wellenlänge ist es möglich, folgende Schlüsse zu ziehen:

Aus der Form der Kurve, welche die Häufigkeit einer bestimmten Wirkung in ihrer Abhängigkeit von der Dosis zeigt (der Schädigungskurve), kann man die sog. Trefferzahl berechnen²⁾. Sie gibt an, wie viele Treffer ein einzelnes Objekt erhalten haben muß, um die bestimmte Wirkung zu zeigen. Aus der Abhängigkeit der Halbwertsdosis von der Wellenlänge der benutzten Strahlung geht hervor, welches Ereignis als Treffer anzusehen ist. Die Untersuchung von verschiedenen Objekten hat gezeigt, daß je nach der Art des untersuchten Vorganges sich anscheinend zwei verschiedene Ereignisse als Treffer ergeben.

¹⁾ Vorl. Mitteilung siehe Naturwissensch. **26**, 154, 1938. — ²⁾ M. Blau u. K. Altenburger, ZS. f. Phys. **12**, 315, 1923; vgl. ferner Fr. Dessauer sowie B. Rajewsky in „Zehn Jahre Forschung auf dem physikalisch-medizinischen Grenzgebiet“, herausgeg. von Fr. Dessauer; H. Schreiber, Naturwissensch. **22**, 536, 1934.

Bei der physiologischen (nicht genetischen) Schädigung ist, soweit bisher experimentell und theoretisch eine Klärung erfolgen konnte, nach Glocker¹⁾ der Durchgang eines Photo- oder Compton-Elektrons durch einen (von der Wellenlänge unabhängigen) strahlenempfindlichen Bereich als Treffer anzusehen. Wenn das Elektron in diesem Bereich mehr Energie abgibt als zur Schädigung mindestens erforderlich ist, ergibt sich die Halbwertsdosis proportional zu $\frac{a}{a+R} \frac{1}{\lambda}$ und die Trefferzahl ist konstant (Glockerscher Fall 1). Eine Trefferzahl $n > 1$ zeigt dabei an, daß der strahlenempfindliche Bereich unterteilt ist und mehrere Teilbereiche getroffen werden müssen. Wenn hingegen die in dem Bereich abgegebene Energie geringer ist als die zur Schädigung notwendige Mindestenergie, wächst die Trefferzahl mit abnehmender Wellenlänge und die Halbwertsdosis ist unabhängig von der Wellenlänge (Glockerscher Fall 2).

Im Unterschied zu diesem Verhalten der physiologischen Schädigung ist die Mutationsrate von *Drosophila melanogaster*, wie Timoféeff, Zimmer und Delbrück²⁾ gezeigt haben, in dem bisher untersuchten Bereich bei konstanter Trefferzahl völlig unabhängig von der Wellenlänge. Daraus hat Zimmer gefolgert, daß als Treffer die Bildung eines Ions in dem für die Mutation in Frage kommenden Bereich anzusehen ist. Da weiterhin die Trefferzahl $n = 1$ ist, muß die Bildung eines einzigen Ions die Mutation zur Folge haben.

Betrachtet man die vorliegenden biologischen Untersuchungsergebnisse eingehender, so zeigt sich (wie wir hier nicht weiter ausführen wollen), daß Objekte existieren, deren physiologische Schädigungskurven rein phänomenologisch eine Zwischenstellung zwischen dem Glockerschen und dem Timoféeffschen Fall einnehmen. Eine Deutung dieser Schädigungskurven liegt anscheinend noch nicht vor. Auf der anderen Seite ist das Verhalten der Mutationsrate von *Drosophila melanogaster* bei sehr langwelliger Strahlung ungeklärt. Timoféeff und Mitarbeiter nehmen an, daß die Halbwertsdosis wegen der großen Ionisationsdichte dort zunehmen müsse³⁾. Eine quantitative Berechnung dieser Zunahme scheint jedoch noch nicht veröffentlicht zu sein.

Um alle diese Fragen ihrer Lösung näherzubringen, erschien es wünschenswert, eine Verbindung zwischen der Glockerschen Theorie

¹⁾ R. Glocker, ZS. f. Phys. **77**, 653, 1932. — ²⁾ N. W. Timoféeff-Ressovsky, K. G. Zimmer u. M. Delbrück, Nachr. d. Ges. d. Wiss., Göttingen, Fachgr. VI, **1**, 189, 1935. — ³⁾ Vgl. auch H. Fricke u. M. Demerec, Proc. nat. Acad. Sci. USA. 1937, S. 320.

und dem für die Mutation gefundenen Verhalten herzustellen. Über eine Rechnung, die dieses Ziel verfolgt, soll im folgenden berichtet werden. Es hat sich dabei ergeben, daß man durch eine einfache, konsequente Erweiterung der Glockerschen Theorie ohne weiteres den Übergang zu einer Schädigungskurve erhält, für die Trefferzahl und Halbwertsdosis unabhängig von der Wellenlänge sind. Entscheidend dafür, ob sich der Glockersche oder der Timoféeffsche Fall ergibt, ist in erster Linie nicht die Größe der Mindestenergie, sondern die Zahl und die Verteilung der Zentren, von denen die biologische Wirkung ausgehen kann. Sind diese genügend häufig und erfüllen ein genügendes Volumen, so wird die Halbwertsdosis auch dann nach Maßgabe der Glockerschen Theorie abhängig von der Wellenlänge, wenn die Anregung eines einzigen Zentrums zur Erzeugung des biologischen Effektes ausreicht.

Im Mittelpunkt der Glockerschen Theorie steht die Mindestenergie, welche in dem strahlenempfindlichen Bereich abgegeben die Schädigung hervorruft. Diese Mindestenergie wird nach unseren Kenntnissen über die Energieabgabe von raschen Elektronen nicht in einem Elementarakt und an einer Stelle abgegeben, sondern das Elektron hinterläßt eine Spur von in einem bestimmten mittleren Abstand aufeinanderfolgenden Ionen und Sekundärelektronen mit einer mittleren Energie von 30 e-Volt pro Ionisation¹⁾. Von diesen 30 e-Volt enthaltenden Energiedepots aus muß dann offenbar Energie auf irgendwelche Zentren übertragen werden, deren Anregung die biologische Wirkung hervorruft. Die Glockersche Mindestenergie ist also dadurch festgelegt, daß eine Mindestzahl z von Zentren eine Mindestenergie < 30 Volt erhält und wir müssen die Wahrscheinlichkeit dafür berechnen, daß diese Anregung der Zentrenzahl z geschieht.

Wenn v das Volumen darstellt, in dem die Zentren gleichmäßig verteilt seien, so ist die Anzahl der Durchgänge rascher Elektronen durch v pro sec nach Glocker:

$$N = N_0 \frac{a + R}{a} v,$$

N_0 Anzahl der pro cm^3 und pro sec gebildeten raschen Elektronen, R ihre Reichweite, a ihre mittlere Weglänge in v ($a = \frac{4}{3} q$, wenn q der Radius von v ist). Wir drücken N_0 durch die Anzahl r der Ionisationen pro cm^3 und sec (die Dosis), durch den mittleren Abstand b zwischen je zwei von den raschen Elektronen gebildeten Ionen und durch die Reichweite R aus.

¹⁾ Der Abstand läßt sich also aus den bekannten Reichweiten berechnen: er nimmt mit steigender Wellenlänge ab.

Es besteht die Beziehung

$$N_0 = \frac{rb}{R}.$$

Also ergibt sich

$$N = r \frac{b}{R} \frac{a + R}{a} v.$$

R und b hängen dabei in bekannter Weise von der Wellenlänge ab; hierdurch ist bei dieser Formulierung auch die Wellenlängenabhängigkeit von N gegeben.

Die Elektronendurchgänge N sind nun aber keineswegs sämtlich wirksam. Wenn α die Zahl der Zentrenanregungen darstellt, die eine einzige in v hervorgerufene Ionisation erzeugt, so ist die Zahl der wirksamen Durchgänge, d. h. die Zahl der Durchgänge, die mindestens eine Zentrenanregung bewirken, verschieden für $\alpha > 1$ und $\alpha < 1$.

1. $\alpha > 1$. Eine im Bereich erfolgte Ionisation hat mehrere Zentrenanregungen zur Folge.

Jeder Elektronendurchgang ist wirksam und als Treffer anzusehen, solange $a > b$, das heißt also, solange die mittlere Weglänge des Elektrons in v größer als der Abstand aufeinanderfolgender Ionisationen ist. Für $a < b$ ist nur der Bruchteil a/b der Durchgänge wirksam¹⁾. Denn nur der a/b -te Teil der Durchgänge wird dann mindestens eine Ionisation in v hervorrufen.

1. $a > b$. Jeder Durchgang ist wirksam.

$$N_w = \frac{rb}{R} \frac{a + R}{a} v$$

(N_w Zahl der wirksamen Elektronendurchgänge pro sec). Da pro Treffer

a/b Ionen in v gebildet werden, erzeugt jeder Treffer $\alpha \frac{a}{b}$ Zentrenanregungen.

Also sind $\frac{z}{\alpha} \frac{b}{a}$ Treffer notwendig, wenn die biologische Wirkung hervorgerufen werden soll. Ist $\frac{z}{\alpha} \frac{b}{a} < 1$, so bedeutet dies, daß nur 1 Treffer

zu erfolgen hat. Hiermit sind die nach Glocker durch $\frac{nr}{N_w} = H$ gegebenen Halbwertsdosen²⁾ festgelegt. Es ergibt sich also

¹⁾ Unsere Ergebnisse sind bei dieser Rechnungsart nur dann quantitativ gültig, wenn an der Übergangsstelle vom Timoféeffschen Fall zum Glocker-schen Fall (vgl. weiter unten) $R \gg a$ ist. — ²⁾ Für $n \geq 2$ ist H praktisch mit der Halbwertsdosis identisch. Für $n = 1$ ist H noch mit 0,69 zu multiplizieren. Vgl. Glocker, l. c.

$\frac{z}{\alpha} \frac{b}{a} < 1$. Bei einem Durchgang werden mehr Zentren angeregt, als zur Erzeugung des Effektes erforderlich ist. Es genügt ein Treffer.

$$n = 1, \quad H = \frac{R}{b} \frac{a}{a + R} \frac{1}{v}$$

[n unabhängig, H abhängig von der Wellenlänge (1. Glockerscher Fall)].

$\frac{z}{\alpha} \frac{b}{a} > 1$. Bei einem Durchgang werden noch nicht die notwendigen z Zentren angeregt. Es ist

$$n = \frac{z}{\alpha} \frac{b}{a}, \quad H = \frac{z}{\alpha} \frac{b}{a} \frac{R}{b} \frac{a}{a + R} \frac{1}{v}$$

für

$$R \gg a, \quad H = \frac{z}{\alpha} \frac{1}{v}$$

[n abhängig, H unabhängig von der Wellenlänge (2. Glockerscher Fall)].

2. $a < b$; da nun der Abstand der Ionisationen größer ist als die Weglänge im Bereich, ist nur der Bruchteil a/b der Durchgänge wirksam.

$$N_w = \frac{a}{b} \frac{rb}{R} \frac{R + a}{a} v,$$

wegen $R \gg a$ identisch mit der Zahl der in v erfolgenden Ionisationen

$$N_w = rv.$$

$z > \alpha$; eine einzige im Bereich erfolgte Ionisation erzeugt noch nicht den biologischen Effekt.

$$n = \frac{z}{\alpha}, \quad H = \frac{z}{\alpha} \frac{1}{v}.$$

$z < \alpha$; durch eine einzige Ionisation werden genügend Zentren angeregt.

$$n = 1, \quad H = \frac{1}{v}$$

[n und H unabhängig von der Wellenlänge (Timofèeffscher Fall)].

II. $\alpha < 1$; dies bedeutet, daß $1/\alpha$ im Bereich erfolgende Ionisationen im Mittel eine Zentrenanregung hervorrufen. Es ist nun jeder Durchgang wirksam, solange $\frac{\alpha a}{b} > 1$. Die Größe α geht also im Unterschied zum Fall $\alpha > 1$ in die Grenzbedingung mit ein. Im übrigen sind Schlußweise und Ergebnisse die gleichen.

1. $\alpha \frac{a}{b} > 1$. Alle Durchgänge sind wirksam.

$$\frac{\alpha}{z} \frac{a}{b} > 1, \quad n = 1, \quad H = \frac{R}{b} \frac{a}{R+a} \frac{1}{v}, \quad (1. \text{ Glocker-} \\ \text{scher Fall})$$

$$\frac{\alpha}{z} \frac{a}{b} < 1, \quad n = \frac{z}{\alpha} \frac{b}{a}, \quad H = \frac{z}{\alpha} \frac{b}{a} \frac{R}{b} \frac{a}{R+a} \frac{1}{v},$$

für

$$R \gg a, \quad H = \frac{z}{\alpha} \frac{1}{v} \quad (2. \text{ Glockerscher Fall}).$$

2. $\frac{\alpha a}{b} < 1$. Es ist nur der Bruchteil $\alpha \frac{a}{b}$ der wirklichen Durchgänge wirksam,

$$N_w = \alpha \frac{a}{b} \frac{r b a + R}{R} v,$$

wenn $R \gg a$

$$N_w = \alpha r v,$$

$$z > 1, \quad n = z, \quad H = \frac{z}{\alpha} \frac{1}{v},$$

$$z = 1, \quad n = 1, \quad H = \frac{1}{\alpha} \frac{1}{v} \quad (\text{Timoféeffscher Fall}).$$

Alle Ergebnisse sind in den Fig. 1 und 2¹⁾ veranschaulicht.

Vergleichen wir die Verhältnisse für $\alpha > 1$ und für $\alpha < 1$, so ergibt sich der schon unten angedeutete wichtige Unterschied: Für $\alpha > 1$ liegt der Übergang vom Timoféeffschen Fall zum Glockerschen bei einer Wellenlänge entsprechend $a = b$ unabhängig von α und z . Man kann dann wohl (aber nur für $n > 1$) aus der Größe der Halbwertsdosis im Gebiet Glocker 2 und aus der Zahl n auf $\frac{z}{\alpha}$, aber nicht auf α allein schließen. Für

$z < 1$ liegt jedoch der Übergang bei $\frac{\alpha a}{b} = 1$ und die Halbwertsdosis des wellenlängenunabhängigen Gebietes ergibt αv . Fall es also gelingt, die Stelle des Überganges experimentell festzustellen, kann man dann aus diesen beiden Werten unmittelbar Anhaltspunkte für α und v gewinnen.

¹⁾ Berechnet für einen Wert von a , für den der Einfluß der Compton-Elektronen in dem Glockerschen Gebiet vernachlässigt werden kann. Die Streuung der b -Werte um ihren Mittelwert muß den Übergang bei $\frac{a}{b} = 1$ oder $\alpha \frac{a}{b} = 1$ abrunden. Sind die Compton-Elektronen nicht mehr zu vernachlässigen, so wird b sehr stark streuen und der Übergang geht nur äußerst langsam vonstatten. Wir hoffen hierauf später zurückzukommen.

Der Zahlenwert von α hängt naturgemäß von der Gesamtzahl der Zentren Z im Bereich v ab. Zwischen α und Z besteht ein einfacher Zusammenhang, wenn die Wahrscheinlichkeit, daß ein ganz bestimmtes Zentrum angeregt wird, bekannt ist. Wir bezeichnen das mittlere Volumen der Umgebung dieses bestimmten Zentrums, in dem eine Ionisation die

Anregung dieses Zentrums mit Sicherheit zur Folge hat,

mit V . Dann ist $\alpha = \frac{ZV}{v}$.

Diese Beziehung kann, wenn αv oder α und v aus den Schädigungskurven ermittelt sind, dazu dienen, unter bestimmten durch die Röntgenchemie nahegelegten Annahmen über V die Gesamtzentrenzahl Z oder die Zentrendichte Z/v abzuschätzen.

Schließlich bemerken wir noch für die Anregung eines ganz bestimmten Zentrums, wenn A die mittlere Weglänge des raschen Elektrons in V darstellt:

$$A > B, \quad n = 1,$$

$$H = \frac{R}{b} \frac{A}{R + A} \frac{1}{V}$$

$$A < B, \quad n = 1, \quad H = \frac{1}{V}$$

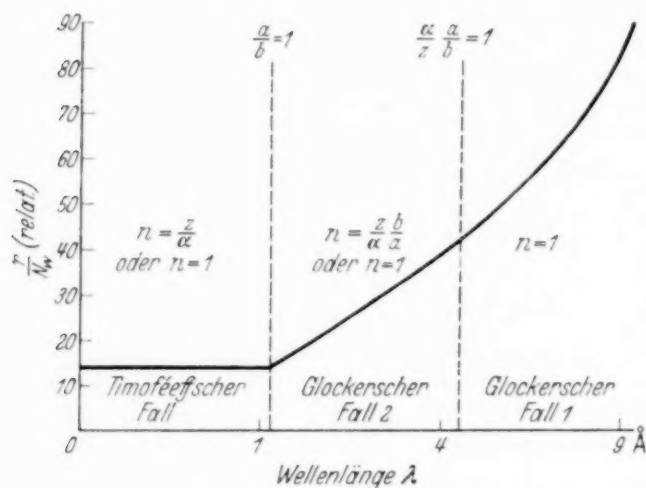


Fig. 1. $\alpha > 1$. $a = 0,01 \mu$.

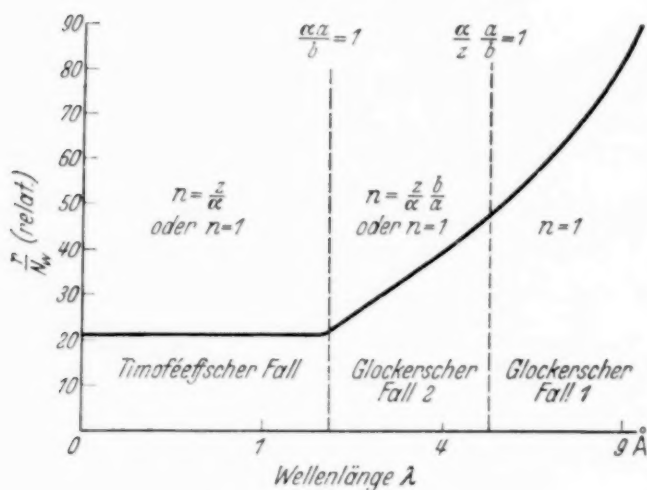


Fig. 2. $\alpha < 1$. $a = 0,01 \mu$.

Anwendung auf die Genmutation von *Drosophila melanogaster*¹⁾. Ein Gen ist, wie Timoféeff, Zimmer und Delbrück gezeigt haben, als wohldefinierter Atomverband anzusehen; eine Genmutation bedeutet einen Übergang von einem wohldefinierten Zustand in einen anderen. Timoféeff, Zimmer und Delbrück identifizieren diesen Atomverband

¹⁾ Auf die physiologische Schädigung wird später an anderer Stelle eingegangen. Die Theorie muß hierfür durch die Einführung von Teilbereichen, wie sie Glocker vorgenommen hat, erweitert werden.

mit einem Molekül und nehmen an, daß die zur Umwandlung führende Anregung nur an einer bestimmten Stelle dieses Moleküls erfolgen kann. Dehlinger¹⁾ hat hingegen gewichtige Gründe dafür angeführt, daß das Gen einen Atomverband mit periodischer Struktur, also einen Kristall darstellt, und daß die Anregung der Mutation an vielen Stellen dieses Kristalls geschehen kann. Wenden wir unsere Betrachtungen auf diese beiden Gen-Modelle an, so muß nach der Vorstellung von Timoféeff, Zimmer und Delbrück die Anregungswahrscheinlichkeit eines bestimmten Zentrums ermittelt werden, nach der Annahme Dehlingers hingegen handelt es sich um die Anregung eines beliebigen Zentrums unter vielen. Hieraus ergibt sich folgender charakteristischer Unterschied: Ist das Gen ein Molekül, so muß unter allen Umständen bei der Wellenlänge entsprechend $a = b$ die Halbwertsdosis von der Wellenlänge abhängig werden, wie auch Timoféeff und Mitarbeiter betonen, und dann Glockersches Verhalten (Fall I) zeigen. Ist das Gen aber ein Kristall, so wird dieser Übergang nur dann bei $a = b$ erfolgen, wenn $\alpha > 1$. Ist aber $\alpha < 1$, so erfolgt er erst bei größeren Wellenlängen entsprechend $\frac{\alpha a}{b} = 1$ ²⁾. Wenn also in Wirklichkeit der Anstieg der Halbwertsdosis bei einer Wellenlänge entsprechend $A = B$, will man sie für das Molekülmodell erwarten muß, nicht festgestellt werden kann, so ist dies ein sicheres Zeichen dafür, daß das Gen nicht ein Molekül, sondern einen Kristall darstellt³⁾. Eine Widerlegung der Ansicht Dehlingers kann jedoch, wie wir nochmals hervorheben wollen, aus diesen Versuchen — ganz unabhängig von ihrem Ausfall — nicht gefolgert werden.

Timoféeff und Zimmer⁴⁾, ferner Wilhelmy, Timoféeff und Zimmer⁵⁾, haben systematische Untersuchungen angestellt, um den von ihnen vermuteten Anstieg der Halbwertsdosis zu verifizieren. Es hat sich bisher ergeben, daß bis zu einer Wellenlänge, wie man sie mit 6 kV erhält, die Mutationsrate praktisch konstant bleibt. Da jedoch, wie der Vergleich mit den experimentellen Trefferbereichen zeigt, ein der Molekülvorstellung

¹⁾ U. Dehlinger, *Naturwissensch.* **25**, 138, 1937. — ²⁾ αa ist dann proportional $\alpha^{2/3} H^{-1/3}$. — ³⁾ Die Anschauung von Fricke u. Demerec, *Proc. nat. Acad. Sci. USA*, 1937, S. 320, nach der außerhalb des Gens aktivierte Moleküle an das Gen herandiffundieren und dann die Mutation erzeugen, erscheint nach den Ergebnissen Timoféeffs unwahrscheinlich und keineswegs notwendig. — ⁴⁾ N. W. Timoféeff-Ressovsky u. K. G. Zimmer, *Strahlentherapie* **54**, 265, 1935. — ⁵⁾ E. Wilhelmy, N. W. Timoféeff-Ressovsky u. K. G. Zimmer, *Strahlentherapie* **57**, 521, 1936.

entsprechender Anstieg erst mit etwa 3 kV erwartet werden kann¹⁾, so ist die ganze Frage noch unentschieden, und es müssen die weiteren von Timoféeff und Mitarbeitern angekündigten und in Durchführung begriffenen Versuche²⁾ abgewartet werden.

Erkennt man den Standpunkt von Dehlinger als Diskussionsgrundlage an, so ergibt sich aus unseren Ausführungen die Rechtfertigung der Dehlingerschen Abschätzung der Gesamtzentrenzahl Z im Gen. Aus αv entsprechend 1000 Atomen³⁾ würde man z. B. wegen $\alpha v = ZV$ ungefähr die Gesamtzentrenzahl $Z = 30$ erhalten, wenn man für V nach den Erfahrungen der Röntgenchemie das Volumen von 30 Atomen annimmt.

Herrn Dr. Langendorff danke ich vielmals für die Anregung zu dieser Untersuchung und für zahlreiche fruchtbare Diskussionen. Ebenso möchte ich Herrn Prof. Glocker und Herrn Prof. Dehlinger für ihr Interesse an der Arbeit und für manche Anregung bestens danken.

Freiburg i. Br., Radiologisches Institut der Universität.

¹⁾ Nach N. W. Timoféeff-Ressovsky, Experimentelle Mutationsforschung 1937, S. 125, Fußnote. — ²⁾ N. W. Timoféeff-Ressovsky, K. G. Zimmer u. F. A. Heyn, Naturwissensch. **26**, 108, 1938. — ³⁾ Die Größen von αv sind nur dann identisch mit den von Timoféeff experimentell ermittelten Trefferbereichen, wenn $\alpha < 1$. Für $\alpha > 1$ kann man aus den experimentellen Bereichen nur untere Grenzwerte für Z berechnen. — *Anmerkung bei der Korrektur:* Es erscheint allerdings zweifelhaft, ob V aus der Röntgenchemie übernommen werden darf. Denn gerade Kristalle zeigen besondere Verhältnisse in der Energieleitung. Vgl. F. Möglich und M. Schön, Naturwissensch. **26**, 199, 1938.

Das Kontaktpotential zwischen flüssigem und festem Zinn im Schmelzpunkt.

Von **H. Kurzke** und **J. Rottgardt** in Berlin.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 4. März 1938.)

Im Schmelzpunkt von Zinn wird das Kontaktpotential zwischen flüssigem und festem Zinn zu $\sim -0,2$ Volt durch Aufnahme der lichtelektrischen Sättigungsstromkurven bestimmt. Diesem Ergebnis entspricht eine Zunahme der Austrittsarbeit um den gleichen Betrag beim Übergang vom festen zum flüssigen Zustand.

Die Frage, inwieweit eine Abhängigkeit der Austrittsarbeit vom Aggregatzustand besteht, ist für die Erforschung der Zusammenhänge zwischen Emissionsmechanismus und Aufbau der Metalle von Bedeutung. Es sind in dieser Richtung bereits mehrfache Versuche auf verschiedenen Wegen unternommen worden¹⁾. Aus ihren sehr uneinheitlichen Resultaten kann auf die großen experimentellen Schwierigkeiten geschlossen werden, eine Klärung des Problems geben sie nicht. Eine Lösung ist erst von weiteren systematischen Versuchen auch unter Heranziehung verschiedener Beobachtungsmethoden zu erwarten. Hierzu soll die folgende Arbeit einen Beitrag geben.

Eine Untersuchung im Schmelzpunkt stellt wegen der starken strukturellen und grobmechanischen Änderungen während des Schmelz- oder Erstarrungsvorganges besondere Anforderungen an die Reinheit des Metalls und der Oberfläche. Es ist schwierig zu entscheiden, ob diese Anforderungen bei dem bestimmten Reinigungsverfahren, dem das Metall unterworfen wird, erfüllt sind. So ist es z. B. denkbar, daß insbesondere bei einem mit Wasserstoffdurchspülung gereinigtem Ausgangsmaterial [vgl. Goetz²⁾] etwa durch sprunghafte Änderung der Gaslöslichkeit bzw. Änderung der Adsorptionsverhältnisse die Emissionsbedingungen entscheidend bestimmt werden. Der eigentliche, dem reinen Metall zuzuschreibende Effekt könnte dadurch vollständig überdeckt werden. Es soll einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben festzustellen, inwieweit mit der gleichen Methode gleiche Versuchsergebnisse erhalten werden, wenn man die Oberflächen nach verschiedenen Verfahren behandelt (Wasserstoffdurchspülung, Destillation im Hochvakuum).

¹⁾ A. Goetz, ZS. f. Phys. **42**, 329; **43**, 531, 1927; I. Ameiser, Diss. Berlin 1931. — ²⁾ A. Goetz, ZS. f. Phys. **53**, 494, 1929.

Das hier verwendete Reinigungsverfahren sei kurz beschrieben:

Analysenreines Zinn in Stangen wird in einem Porzellanschälchen geschmolzen und die auf der Schmelze schwimmende Haut mit einem Messer abgehoben. Das Abheben geschieht so oft, als noch dickere Oxydhäute das Metall bedecken. Die Temperatur wird dabei nur wenig über dem Schmelzpunkt gehalten, um eine zu starke Oxydation zu vermeiden. Sind die groben Verunreinigungen entfernt, so bleibt das Zinn nach Abheben des Häutchens einige Zeit spiegelnd blank, bevor es sich von neuem mit einem allmählich dicker werdenden Häutchen bezieht. Unmittelbar nach Entfernen des Häutchens wird das Zinn aus der Schale in den sorgfältig gereinigten Ofen aus Quarzglas gegossen, und zwar so, daß Zinn aus dem Innern der Schmelze in den Ofen gelangt. Der Ofen wird dann sofort in eine Hilfsapparatur gesetzt und unter Hochvakuum das Zinn erneut zum Schmelzen gebracht. Das hier auf der Schmelze zunächst vorhandene dünne Häutchen verdampft nach einiger Zeit (bis etwa 20 min) und die Oberfläche erscheint auch bei starker Beleuchtung spiegelnd blank. Mehrere Stunden wird dann das Zinn noch bei 500° bis 600° flüssig gehalten, dabei ändert die Oberfläche ihr Aussehen nicht mehr. Nach dem Erkalten auf Zimmertemperatur wird vorsichtig Luft in die Apparatur eingelassen, der Schliff mit dem Ofen sofort in die Hauptapparatur eingesetzt und evakuiert. Die Übertragung geschieht innerhalb weniger Minuten. Vor Beginn der Messungen wird das Zinn dann wieder einige Zeit bei höheren Temperaturen flüssig gehalten, um eine eventuell während der Übertragung gebildete Oxydhaut wieder zu verdampfen.

In dieser Weise vorbereitete Oberflächen wurden benutzt, um die Kontaktpotentialdifferenz zwischen festem Zinn, einer Silberschicht als Anode und zwischen flüssigem Zinn und der gleichen Anode durch Ausmessung der lichtelektrischen Sättigungsstromkurven zu bestimmen. Die Methode, die die Verwendung unzerlegten Lichtes gestattet, wurde schon in einer früheren Arbeit der Verfasser benutzt¹⁾. Es wird die Aufladung der Kathode in einer bestimmten Zeit bei Anlegung verschiedener Spannungen zwischen Anode und Kathode gemessen. Diese Stromspannungskurve erreicht ihren Sättigungswert für alle Frequenzen des einfallenden Lichtes bei der positiven oder negativen Spannung, die dem Kontaktpotential zwischen Kathode und Anode entspricht. Da während des Erstarrungsprozesses der Kathode die Austrittsarbeit der Anode unverändert bleibt, wird sich bei einer Änderung der Austrittsarbeit der Kathode während

¹⁾ H. Kurzke, J. Rottgardt, ZS. f. Phys. **100**, 718, 1936.

des Erstarrungsvorganges das Kontaktpotential und damit die Sättigungsspannung ändern; die Strom-Spannungskurve daher einen anderen Verlauf nehmen und je nach der Richtung der Änderung bei niedrigeren oder höheren Spannungen den Sättigungswert erreichen. Die Verwendung unzerlegten Lichtes erlaubt die Aufladungsmessung mit einem Fadenelektrometer durchzuführen, so daß in der zur Verfügung stehenden geringen Zeit (vgl. später) eine ausreichende Zahl von Meß- und Kontrollpunkten aufgenommen werden können.

Das Untersuchungsrohr bestand aus einer innen ganz versilberten Kugel von 28 cm Durchmesser, an die ein kurzer Ansatz mit aufgekittetem Quarzfenster angeschmolzen war; ein zweiter Ansatz führte über eine Kühlfalle zum Pumpaggregat (zwei parallel geschaltete Diffusionspumpen) und trug den Schliffmantel für den Kathodenschliff; das Quarzöfchen reichte bis in die Mitte der Kugel (Fig. 1). Der Quarzofen ist mit Übergangsgläsern an den Schliffkern angeschmolzen. Die Heizwicklung des Ofens liegt nicht im Vakuum, es entfällt also die störende unkontrollierbare Gasabgabe der Heizdrähte. Die Heizwicklung, eine Spirale aus Widerstandsdraht wird unter Zwischenlage von Asbestpapier in den Ring eingeschoben und nach unten mit Asbest verschlossen. Auch bei einer Ofentemperatur von etwa 600° wurde zufolge der langen Wege der Schliff nicht über Zimmertemperatur erwärmt, so daß Fettdämpfe (Apiezonfett) nur in geringem Maße vorhanden sein konnten. Eine Gasdurchlässigkeit des Quarzes ist bei den in Frage kommenden Temperaturen nicht zu befürchten.

Die Kathodenzuführung diente gleichzeitig als Thermolement. Ein mit Apiezonkitt eingekittetes Glasröhrchen trägt an der Spitze eine Pt-Durchschmelzung 0,6 mm, an der mit einem Schraubchen die in die Kathode tauchende Eisenzuführung befestigt wird. Zur elektrostatischen Sicherung ist ein geerdetes Messingröhrchen über das Glasrohr geschoben und mit eingekittet. Dicht unter der Einschmelzung ist an das Platin ein Konstantandraht geschweißt; die Temperatur dieser Lötstelle in Abhängigkeit vom Schmelzprozeß wird bestimmt. Es zeigte sich, daß sich der im Schmelzpunkt ausbildende Sattel in der Schmelzkurve des Zinns auch in dem Temperaturgang dieser Lötstelle wiederfindet. Aus den Angaben des mit dem Thermolement verbundenen Türmchengalvanometers kann also auf die Temperatur der Kathode, insbesondere auf den Schmelzpunkt geschlossen werden. Die vor und nach jeder Messungsgruppe aufgenommene Zeit-Thermolement-Kurve zeigte bei zeitlich und temperaturmäßig gleichem Ausgangspunkt, der Nullpunkt der Zeit wurde durch das Durchlaufen eines bestimmten Skalenteiles der Skala des Türmchengalvano-

meters festgelegt, stets genau gleichen Verlauf. Innerhalb einer Meßgruppe konnte also aus der alleinigen Angabe der Zeit, unter Zuhilfenahme der Thermoelmentkurve ausgesagt werden, ob das Zinn noch flüssig oder bereits fest war. Es ist dazu zu bemerken, daß der Sattel in der Erstarrungskurve schon fast überschritten ist,

wenn die letzten Oberflächenteile erstarren, wobei meist die Oberfläche einbricht.

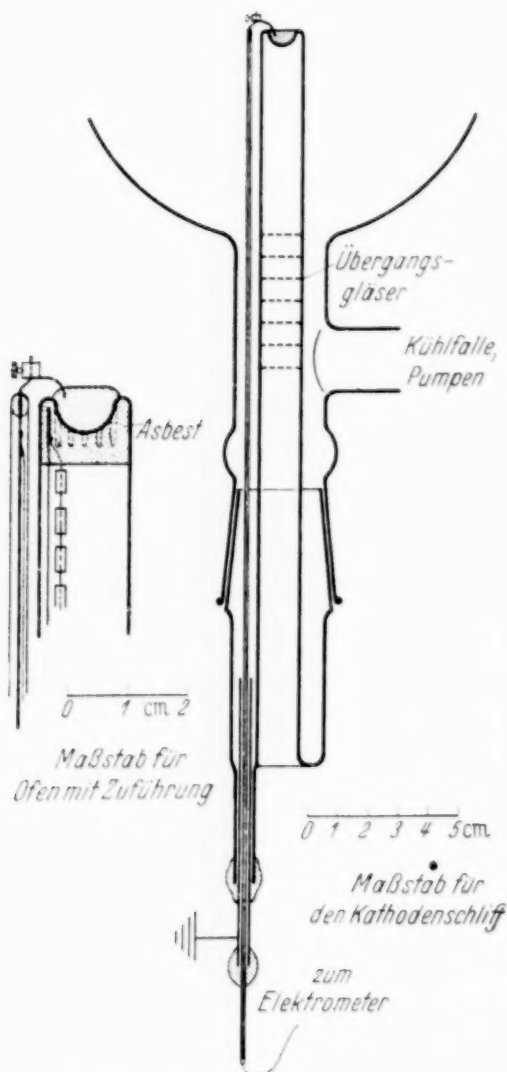


Fig. 1. Skizze der Apparatur.

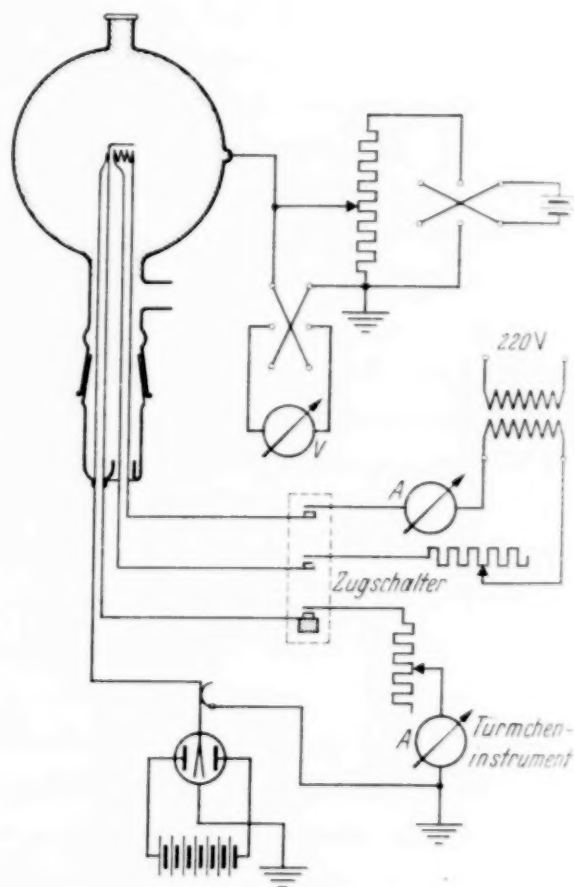


Fig. 2. Schaltskizze.

Die so gebaute Kathodenzuführung erlaubt auch ein einfaches Auswechseln der Kathode, die an der Eisenzuführung leicht herausgehoben werden kann. Da bei hohen Temperaturen in merklicher Größe Legierungsvorgänge Zinn-Eisen auftreten, ist darauf zu achten, daß die Eisenzuführung bei starker Erhitzung nicht zu lange dem Zinnbad ausgesetzt wird.

Eine sorgfältige elektrostatische Abschirmung der gesamten Apparatur ist notwendig. Apparatur und Elektrometer mit Hilfseinrichtung (Wulff-Elektrometer, Empfindlichkeit 40 bis 60 Skalenteile/Volt) waren in einem geerdeten Aluminiumkasten eingebaut. Um vor Störungen sicher zu sein,

war es auch erforderlich, sämtliche Hilfsleitungen unmittelbar an der Apparatur im Kasten abzuschalten. Dazu wurde ein kleiner Quecksilberschalter gebaut, der bei geschlossenem Kasten betätigt werden konnte. Da ein Pol des Thermoelements direkt am Elektrometer liegt, wurde der Schalter mit Bernstein isoliert. Während der eigentlichen Messung war also nur die Zuführung zum Elektrometer angeschaltet, Thermoelement und Heizung abgeschaltet. Die Silberschicht der Kugel diente als Anode. Weitere Einzelheiten sind aus dem Schaltschema zu erschen (Fig. 2).

Mit einer Quarzlinse wurde der vor der Quecksilberlampe angebrachte Spalt auf die Kathode abgebildet. Zur Beobachtung der Einstellung wurde eine unter 45° geneigte Glasplatte in den Strahlengang geschoben, die während der Messung natürlich entfernt wurde.

Trotz mehrstündigem Anheizen der Lampe traten gelegentlich Intensitätsschwankungen auf, die das Bild einer Messung verfälschen konnten. Die Aufnahme von Kontrollpunkten schützte davor, im übrigen waren Intensitätsschwankungen aus dem dann unnormalen Kurvenverlauf, Herausfallen einzelner Punkte, stets leicht zu erkennen.

Die Messungen wurden nur während des Abkühlens kurz vor dem Schmelzpunkt vorgenommen. Da unmittelbar nach Abschalten des Ofens der lichtelektrische Strom erst allmählich konstant wurde, vermutlich ein temperaturbedingter Leitfähigkeitseffekt der dünnen Quarzschicht, mußte mit dem Beginn der Messung entsprechend gewartet werden. Es stand dann im allgemeinen bis zum Erreichen des Erstarrungspunktes noch eine Zeit von 5 bis 6 Minuten zur Verfügung, die zur Aufnahme einer Kurve völlig ausreicht.

Ergebnisse. Zunächst wurde der lichtelektrische Sättigungsstrom als Funktion der Zeit während des Durchganges durch den Schmelzpunkt aufgenommen. Im Erstarrungspunkt nimmt die Gesamtemission sprunghaft zu. Dabei beträgt die Zunahme in dem hier gewählten Beispiel etwa 12%. Sie kann kleiner und größer sein; das hängt von der Gestalt der erstarrten Oberfläche ab, die an ihren Einbruchstellen Anlaß zu mehrfachen Reflexionen geben kann (Fig. 3).

Die Aufnahme einer solchen Kurve diente späterhin dazu, genau festzustellen, wieviel Zeit zur Aufnahme einer Sättigungsstromkurve im flüssigen Zustand zur Verfügung stand. Diese Zeit ist je nach der Lage des Lichtfleckes auf der Kathode etwas verschieden. Infolge der Wärmeableitung durch die Kathodenzuführung erstarrt der der Zuführung benachbarte Teil der Oberfläche zuerst.

Fig. 1 zeigt nun an verschiedenen Füllungen gewonnene Sättigungsstromkurven. Es ist eindeutig eine Verschiebung des Knickes zu sehen: Die Anode ändert durch das wiederholte Lufteinlassen beim Auswechseln der Kathode ihre Austrittsarbeit, so daß bei verschiedenen Füllungen die Kontaktpotentiale zwischen flüssigem Zinn und der Anode verschiedene

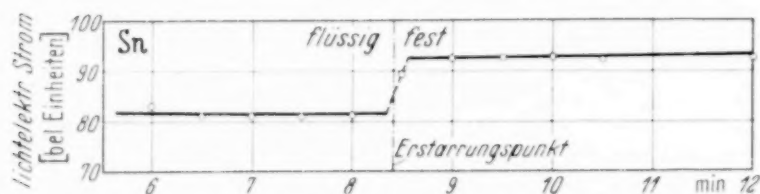


Fig. 3. Änderung der Gesamtemission im Schmelzpunkt von Zinn.

Werte haben. Wie man sieht, besteht in beiden hier angeführten Fällen eine Kontaktpotentialdifferenz zwischen festem und flüssigem Zinn:

$$KP_{\text{Sn flüssig}} - \text{Sn fest} \sim -0,2 \text{ Volt.}$$

Diesem Unterschied in dem Kontaktpotential entspricht ein Unterschied in der Austrittsarbeit: die Austrittsarbeit von flüssigem Zinn ist um etwa

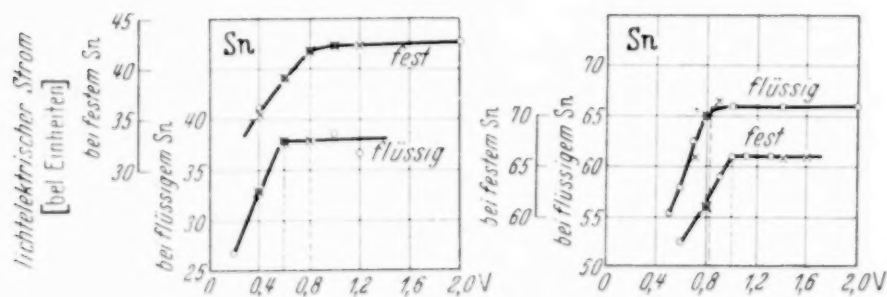


Fig. 4. Die Sättigungsstromkurven für flüssiges und festes Zinn.
Kontrollpunkte: \times .

0,2 Volt höher als die des festen Zinns. Die beiden Kurven fest-flüssig wurden in unmittelbarem Anschluß aneinander aufgenommen (durch 1 Minute getrennt). Es erscheint kaum möglich, für jedes Kurvenpaar eine sprunghafte Änderung in der Beschaffenheit der Silberschicht ausgerechnet im Schmelzpunkt der Kathode für die beobachtete Kontaktpotentialdifferenz verantwortlich zu machen; man muß annehmen, daß sie in einer Änderung der Austrittsarbeit ihre Ursache hat. Inwieweit eine Änderung der Austrittsarbeit durch Änderung etwaiger Adsorptionsschichten bedingt ist, wird sich erst nach Durchführung der in der Einleitung erwähnten Maßnahmen zeigen können. Über die Größe der Änderung ist vorläufig keine genaue Angabe zu machen, da aus anderen gemessenen Kurven auch größere Werte als 0,2 Volt erhalten werden. Es ist nicht unwahrschein-

lich, daß bei den einzelnen Kurven Verschiedenheiten in der Kristallstruktur der jeweils belichteten Oberfläche eine Rolle spielen. Bei ungünstiger „Einbruchstelle“ sind die Kurven für eine Ausmessung nicht geeignet, da der Knick durch die starken Rückströme sehr verflacht und damit in seiner Lage zu unbestimmt wird.

Wir kommen noch einmal auf die Kurven Fig. 3 zurück. Es ist bemerkenswert, daß diese Kurven in ihrem Verlauf vollständig den in einer früheren Arbeit des einen von uns¹⁾ mit anderer Apparatur erhaltenen Kurven gleichen. Dabei wurde der lichtelektrische Gesamtstrom an einer



Fig. 5. Änderung der Gesamtemission im Schmelzpunkt von Wismut.
(Aus Diss. Rottgardt, Berlin 1936.)

Kathode gemessen, der ein einfacher Drahttring als Anode mit entsprechend hoher Vorspannung (200 Volt) gegenüberlag. Der Kathodenofen trug seine Heizwicklung im Vakuum, auch das Reinigungsverfahren war etwas anders. Das Zinn wurde mit der Reduktionsflamme eines Bunsenbrenners von der Oberfläche aus geschmolzen und durch Abheben der Häutchen gesäubert und längere Zeit im Vakuum geschmolzen ohne Benutzung einer Hilfsapparatur. Durch das längere Vakuumschmelzen ist wahrscheinlich der Einfluß der etwas verschiedenen Vorgeschichte verschwunden, so daß die Oberflächen bei den Rottgardtschen Untersuchungen einen gleich guten Reinheitsgrad aufzuweisen hatten. Rottgardt führte die Messungen für mehrere Metalle durch. Es ist interessant, daß die Änderung bei Sn, Pb und Hg im gleichen Sinne, bei Bi jedoch in umgekehrter Richtung verläuft. Eine der Messungen an Bi ist hier als Beispiel angeführt (Fig. 5). Für Bi ist der lichtelektrische Gesamtstrom im flüssigen Zustand höher. Bi zeigt im Schmelzpunkt dichtemäßig auch das umgekehrte Verhalten. Der gemessene Effekt scheint demnach mit der Dichte in Zusammenhang zu stehen. Aus den Rottgardtschen Untersuchungen ist unmittelbar noch keine Aussage über die Austrittsleistungsänderung im Schmelzpunkt möglich. Die Größe des Sprunges ist u. a. von der Gestalt der Oberfläche abhängig. Nach den hier durchgeführten Messungen folgt, daß für Sn eine Änderung der Austrittsarbeit in gleichem Sinne wie die Änderung der lichtelektrischen

¹⁾ J. Rottgardt, Diss. Berlin 1936.

Gesamtemission anzunehmen ist. Sollte sich der Rottgardtsche Befund an Bi ebenfalls in dieser Weise bestätigen, es spricht manches dafür¹⁾, so hätte man beim Bi mit einer Abnahme der Austrittsarbeit beim Schmelzen zu rechnen. Will man für diese Austrittsarbeitsänderungen adsorbierte Dipole verantwortlich machen, so könnte man die Dichteabhängigkeit verstehen, wenn man die Austrittsarbeit erniedrigende Dipole (neg. Ladung nach außen zeigend) annimmt, die bei der mit dem Schmelzen verbundenen Dichteabnahme weiter auseinanderrücken. Der die Austrittsarbeit herabsetzende Effekt ist kleiner geworden, die Austrittsarbeit damit größer. Es könnte sich hierbei keinesfalls um adsorbierten Sauerstoff handeln, da Sauerstoff bei der Adsorption Dipole entgegengesetzter Richtung bildet. Bei der Mannigfaltigkeit der Adsorptionserscheinungen können auch andere Adsorptionsvorgänge zur Erklärung herangezogen werden. Nimmt man an, daß es sich um adsorptionsfreie Oberflächen, also um einen dem reinen Metall zuzuschreibenden Effekt handelt, so lassen sich auch noch andere Möglichkeiten diskutieren²⁾, zu einer Entscheidung reicht das bisherige Versuchsmaterial noch nicht aus.

Berlin, I. Physikalisches Institut der Universität Berlin.

¹⁾ Das Verhalten des normalen Kathodenfalles im Schmelzpunkt zeigt die gleiche Anomalie bei Bi. H. Kurzke, Ann. **25**, 688, 1936. — ²⁾ H. Kurzke, ZS. f. Phys. **98**, 684, 1936.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physik, Berlin-Dahlem.)

Quadrupolmoment von $^{83}_{36}\text{Kr}$, $^{131}_{54}\text{Xe}$ und mechanisches Moment von $^{83}_{36}\text{Kr}$.

Von **H. Korsching** in Berlin-Dahlem.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 10. März 1938.)

Aus Untersuchungen an Kr I- und Xe I-Linien im nahen Ultrarot wird das mechanische Moment von ^{83}Kr mittels Intensitätsmessungen zu $i = \frac{9}{2}$ bestimmt. Für die Quadrupolmomente folgt aus den Messungen des $(4p^5(^2P_{1/2})5s)_1$ - bzw. $(5p^5(^2P_{1/2})6s)_1$ -Terms für ^{83}Kr : $q = +0,04 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ und für ^{131}Xe : $|q| \leq 0,03 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$.

Seitdem zum erstenmal beim Europium sich der Beweis¹⁾ führen ließ, daß in der Hyperfeinstruktur (im folgenden mit HSF, abgekürzt) außer dem mechanischen und magnetischen Moment eine weitere Kerneigenschaft sich zeigt, nämlich die Abweichung der elektrischen Ladungsverteilung des Atomkerns von der Kugelsymmetrie, sind eine Anzahl solcher Quadrupolmomente bestimmt worden. Sie lassen sich aus den Abweichungen von der Landéschen Intervallregel (cos-Gesetz) der HFS. berechnen²⁾, wenn die betreffende Elektronenkonfiguration bekannt ist. Es sind in der vorliegenden Arbeit die Atomkerne ^{83}Kr und ^{131}Xe untersucht worden. Die HFS. dieser Elemente sind bereits von anderen Autoren³⁾ gemessen worden. Da aber die Arbeiten der genannten Verfasser vor der Entdeckung der Quadrupolmomente liegen und daher eine strenge Gültigkeit der Intervallregel voraussetzen und auch Eigenschaften der Isotopenverschiebung vorausgesetzt sind, die später beim Samarium⁴⁾ durchbrochen wurden, sind die Schlußfolgerungen, die für das mechanische Moment geltend gemacht werden, nicht mehr im gleichen Grade zwingend. Es bleiben zur einwandfreien Bestimmung des Spins nur zwei Möglichkeiten übrig: einmal aus der Anzahl der Komponenten, falls der Gesamtdrehimpuls j der äußeren Elektronen größer als das mechanische Kernmoment i ist oder aber aus der Intensität der Komponenten des Aufspaltungsbildes. Für Krypton ist nur der zweite Weg gangbar. Da andererseits bei der Bestimmung der Quadrupolmomente

¹⁾ H. Schüler u. Th. Schmidt, ZS. f. Phys. **94**, 457, 1935. — ²⁾ H. Casimir, Verhandelingen Teylers Tweede Genootschap XI, 1936; H. Schüler u. Th. Schmidt, ZS. f. Phys. **98**, 239, 1935; **99**, 717, 1936. — ³⁾ H. Kopfermann u. N. Wieth-Knudsen, ebenda **85**, 353, 1933; H. Kopfermann u. Eva Rindal, ebenda **87**, 460, 1934; E. G. Jones, Proc. Roy. Soc. London (A) **144**, 587, 1934. — ⁴⁾ H. Schüler u. Th. Schmidt, ZS. f. Phys. **92**, 148, 1934.

eine möglichst große Meßgenauigkeit erwünscht ist, und für das mechanische Moment des Kryptons nur eine untere Grenze angegeben worden ist, wurden die beiden Elemente erneut untersucht.

Die in Frage kommenden Linien wurden mit dem Zeiss'schen Dreiprismenspektrographen und einem Perot-Fabry-Etalon aufgenommen. Als Lichtquelle diente für Krypton eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Hohlkathodenentladungsröhre¹⁾ und für Xenon eine wassergekühlte²⁾. Bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (86° abs.) liegt der Dampfdruck des Xenons unter 0,01 mm Hg, wie man es aus bekannten Werten³⁾ extrapolieren kann. Um in einer Hohlkathode eine Entladung aufrechtzuerhalten, ist es nötig, daß der Kathodenraum größer ist als die mittlere freie Weglänge der Moleküle; je kleiner also der Gasdruck ist, desto größer muß die Kathode sein. Da nun die Dimensionen der Kathode entsprechend den üblichen Anforderungen bereits festlagen, war die Verwendung bei dem obengenannten Druck nicht möglich. Die Aufnahmen wurden mit Stromstärken von 50 bis 100 mA und einer halben bis neun Stunden Belichtungszeit gemacht. Für das Infrarot wurden die Platten Agfa 850 hart, 800 rapid und 750 hart verwendet. Die Platten wurden hypersensibilisiert, um allzulange Belichtungszeiten zu vermeiden.

Im Kryptonspektrum⁴⁾ wurden die Linien

$$\begin{aligned} \lambda 7685 & ([4p^5(^2P_{1/2})^5s]_1 - [4p^5(^2P_{1/2})^5p]_0); \\ \lambda 8059 & ([4p^5(^2P_{1/2})^5s]_0 - [4p^5(^2P_{1/2})^5p]_1); \\ \lambda 8281 & ([4p^5(^2P_{1/2})^5s]_1 - [4p^5(^2P_{1/2})^5p]_1); \\ \lambda 8509 & ([4p^5(^2P_{1/2})^5s]_1 - [4p^5(^2P_{1/2})^5p]_1) \end{aligned}$$

und

$$\lambda 5570 ([4p^5(^2P_{3/2})^5s]_2 - [4p^5(^2P_{1/2})^5p]_1)$$

untersucht. Zur Bestimmung des mechanischen Momentes lassen sich die drei ersten Linien heranziehen. In Fig. 1 und 2 sind die Photometerkurven von $\lambda 7685$ und $\lambda 8059$ wiedergegeben. Der j -Wert des aufspaltenden Terms ist Eins. Das ungerade Isotop ^{83}Kr spaltet da $i > j$ in drei Linien auf. Die mittlere Komponente wird durch die Summe der zusammenfallenden geraden Isotope überdeckt. Das Intensitätsverhältnis der Komponenten ist nun durch die Größe des Spins gegeben. Bei den beiden vorliegenden Linien spaltet jeweils nur ein Term auf, da der andere den j -Wert

¹⁾ H. Schüler u. Th. Schmidt, ZS. f. Phys. **96**, 485, 1935. —

²⁾ H. Schüler u. H. Gollnow, ebenda **93**, 611, 1935. — ³⁾ Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, 2. Erg., 2. Teil, S. 1294. — ⁴⁾ W. Gremmer, ZS. f. Phys. **54**, 215, 1929; W. F. Meggers, T. L. de Bruin, C. J. Humphreys, Bur. Stand. Journ. Res. **3**, 129, 1929.

Null hat. Man bekommt gemäß der Summenregel für die Intensität einer Komponente: $I = 2f + 1$, wobei die Gesamtquantenzahl f für die äußeren Komponenten $f = i \pm j$ ist; i ist das mechanische Moment des Kerns, j der Gesamtdrehimpuls der äußeren Elektronen. Man erhält mit $j = 1$

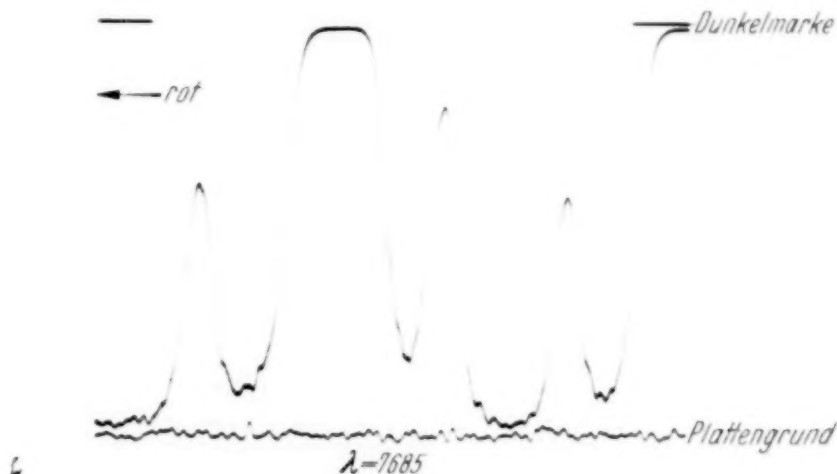


Fig. 1.

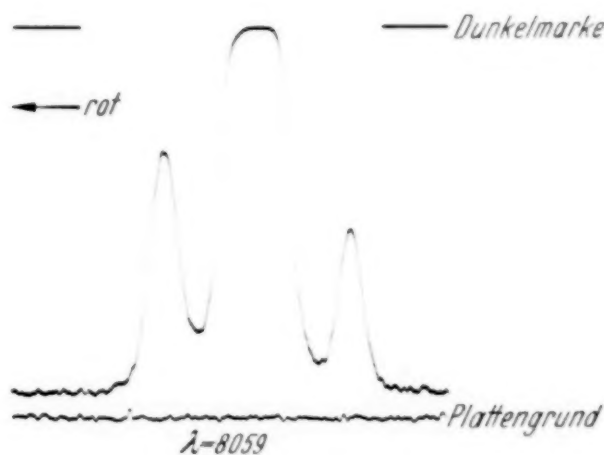


Fig. 2.

für den Spin $i = 11/2$ das Verhältnis der Intensitäten der äußeren Komponenten $V_i = 1,40$; für $i = 9/2$ $V_i = 1,50$ und für $i = 7/2$ $V_i = 1,67$. Es wurden nun die mittleren Ordnungen verschiedener Aufnahmen mit dem Zeisschen Registrierphotometer des Instituts ausgewertet und dabei auch der Intensitätsabfall der einzelnen Ordnungen der Interferenzringe berücksichtigt. Für das Intensitätsverhältnis ergeben sich folgende Werte: $V_i = 1,46, 1,47, 1,48, 1,49, 1,50, 1,51, 1,51, 1,52, 1,53, 1,53, 1,56$.

Daraus gemittelt $V_i = 1.50_5$; d. h. die Intensitätsmessungen ergeben das mechanische Moment:

$$^{83}\text{Kr}: i = 9/2.$$

Damit ist auch der von Kopfermann und Wieth-Knudsen (l. c.) zugelassene Wert $i = 11/2$ ausgeschlossen. Aus der geringen Streuung der

erhaltenen Verhältniszahlen sieht man, daß bei geeigneten Linien die Bestimmung von i gut durchführbar ist.

Bei der Linie $\lambda 8281$, deren Aufspaltungsbild und Termschema in Fig. 3 (die über jeder Komponente stehende eingeklammerte Zahl bedeutet ihre Intensität) wiedergegeben sind, liegen die

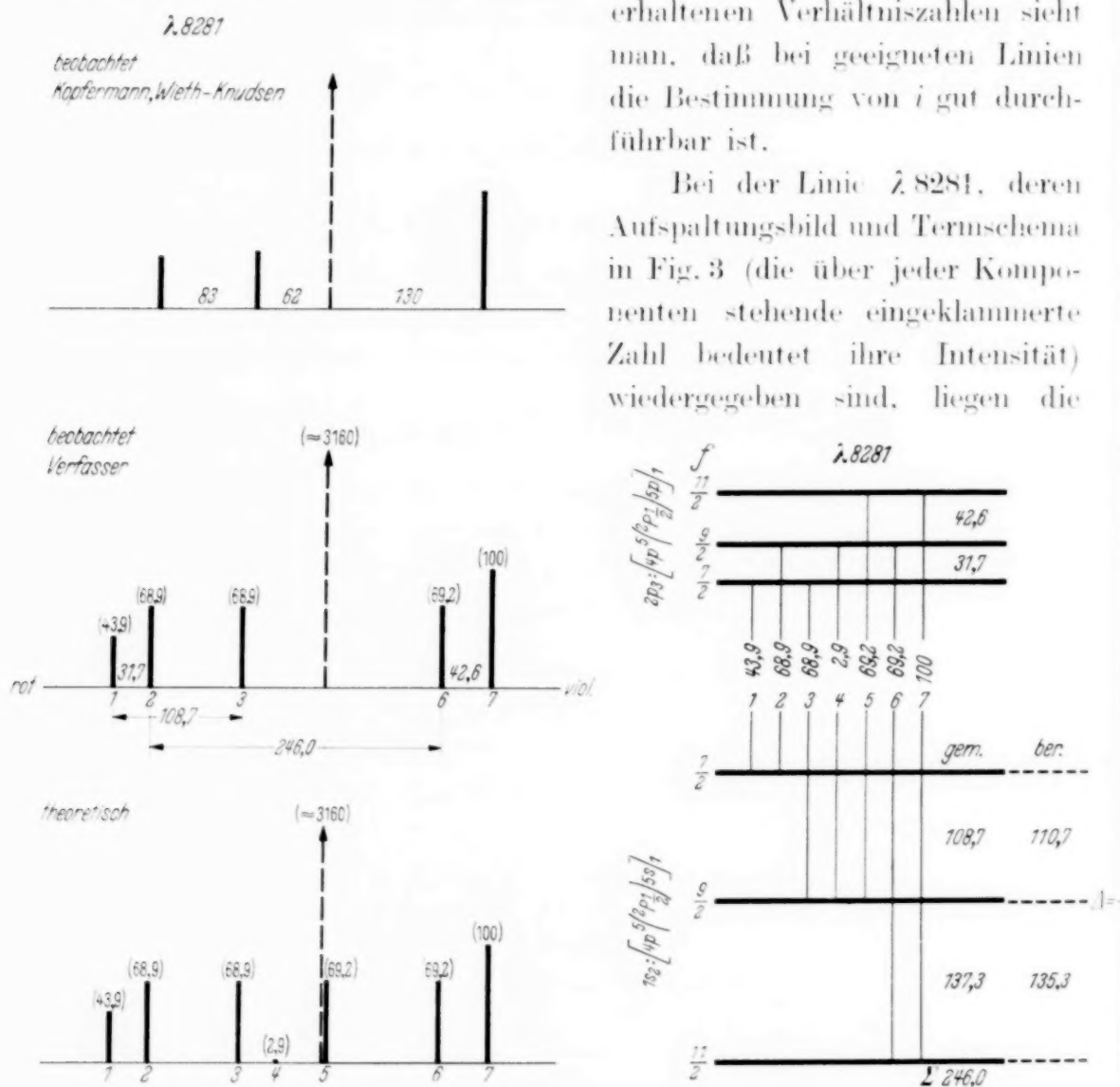


Fig. 3.

Beobachtungsbedingungen nicht so günstig, da die beiden Komponenten (1 und 2), deren Intensitätsverhältnis zu bestimmen ist, nicht vollständig aufgelöst sind. Immerhin sprechen auch hier die Befunde für den Spin $i = 9/2$. Es zeigt sich also, daß bei den Elementen mit ungeradem Neutron im Kern das mechanische Moment ebenso große Werte annehmen kann, wie bei Kernen mit ungeradem Proton.

Zur Erlangung der Schwärzungskurven wurden mit einem rotierenden Sektor¹⁾ und einer Glühlampe als Lichtquelle Intensitätsstufen aufgenommen. Es zeigte sich, daß innerhalb der erforderlichen Genauigkeit der Verlauf der Schwärzungskurve im geraden Teil derselbe ist für Stufen mit einer Stunde oder einer halben Minute Belichtungszeit. Ebenso änderten sich die Kurven nicht, wenn man sie für eine bestimmte Wellenlänge nahm, oder ohne spektrale Zerlegung mit Rotfilter arbeitete, wobei also das gesamte infrarote Gebiet wirksam ist, für das die Emulsion sensibilisiert ist. Man kann also für eine Plattensorte die unter den genannten Umständen erhaltenen Kurven zur Deckung bringen, wenn man in der graphischen Darstellung: (Ordinate: Schwärzung; Abszisse: Intensität) die Intensität mit einem bestimmten Faktor multipliziert²⁾. Das gilt hier also bis zu Schwärzungen von ~ 0.7 .

Für die Bestimmung des Quadrupolmomentes von Krypton eignet sich am besten der $[4p^5(^2P_{1/2})5s]_1$ -Term ($1s_2$). Er entspricht dem 1P_1 für Russell-Saunders-Kopplung. Für p^5s gelten dieselben Formeln wie für ps , nur daß für p^5 , das sozusagen ein p -„Loch“ darstellt, $(3\cos^2\theta - 1)$ sein Vorzeichen ändert.

Aus der Linie λ 8281 lassen sich direkt die beiden Abstände des $1s_2$ -Terms messen. Die Gesamtaufspaltung kann man außerdem aus λ 7685 zu $216.0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ finden. Aus der Linie λ 8059 bekommt man für die Gesamtaufspaltung des $[4p^5(^2P_{1/2})5p]_1$ -Terms ($2p_4$) $192.0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Mit Hilfe der beiden letzten Linien, bei denen der Meßfehler innerhalb einer Einheit liegt, lassen sich unter Hinzunahme der Linie λ 8509 die beiden Teilabstände des $1s_2$ -Terms nochmals gewinnen. Die Komponenten 1 und 2 von λ 8509 (Fig. 4) fallen so nahe zusammen, daß sie das Aussehen einer einzigen scharfen Linie haben. Wie man aus der Fig. 4 ersieht, gibt der Abstand 1 bis 7 die Gesamtaufspaltung des $1s_2$ -Terms an. Da ich nun für den Abstand (1, 2) bis 7 einen Wert bekomme, der kleiner als die anderweitig gemessene Gesamtaufspaltung ist, folgt, daß die Komponente 2 auf der violetten Seite von 1 liegt. Andererseits folgt, daß der Abstand der Komponenten 1 und 2 gleich der doppelten Differenz der Gesamtaufspaltung von $1s_2$ und dem Abstand (1, 2) bis 7 ist; die Intensität von 1 und 2 ist nämlich praktisch gleich, so daß das Maximum der Schwärzung

¹⁾ Siehe auch: A. E. Weber, Ann. d. Phys. **45**, 801, 1914; F. Goos, ZS. f. Phys. **31**, 229, 1925; Handb. d. Astrophys. Bd. 7, S. 57, Artikel von Brück; H. Schüler u. J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **67**, 433, 1931; H. Gollnow, ebenda **103**, 443, 1936. — ²⁾ Vergleiche: E. F. M. van der Held u. B. Baars, ZS. f. Phys. **45**, 364, 1927.

von (1, 2) in die Mitte zwischen 1 und 2 fällt. Der Abstand 6 bis 7 ist direkt meßbar, kommt aber wahrscheinlich systematisch etwas zu groß heraus wegen der Nähe der zusammenfallenden geraden Isotope und der starken Komponente 5. Wendet man nun auf den $2p_4$ -Term die Intervallregel¹⁾ an [nach Meggers²⁾ entspricht $2p_4$ dem $3S_1$ in Russell-Saunders-Kopplung],

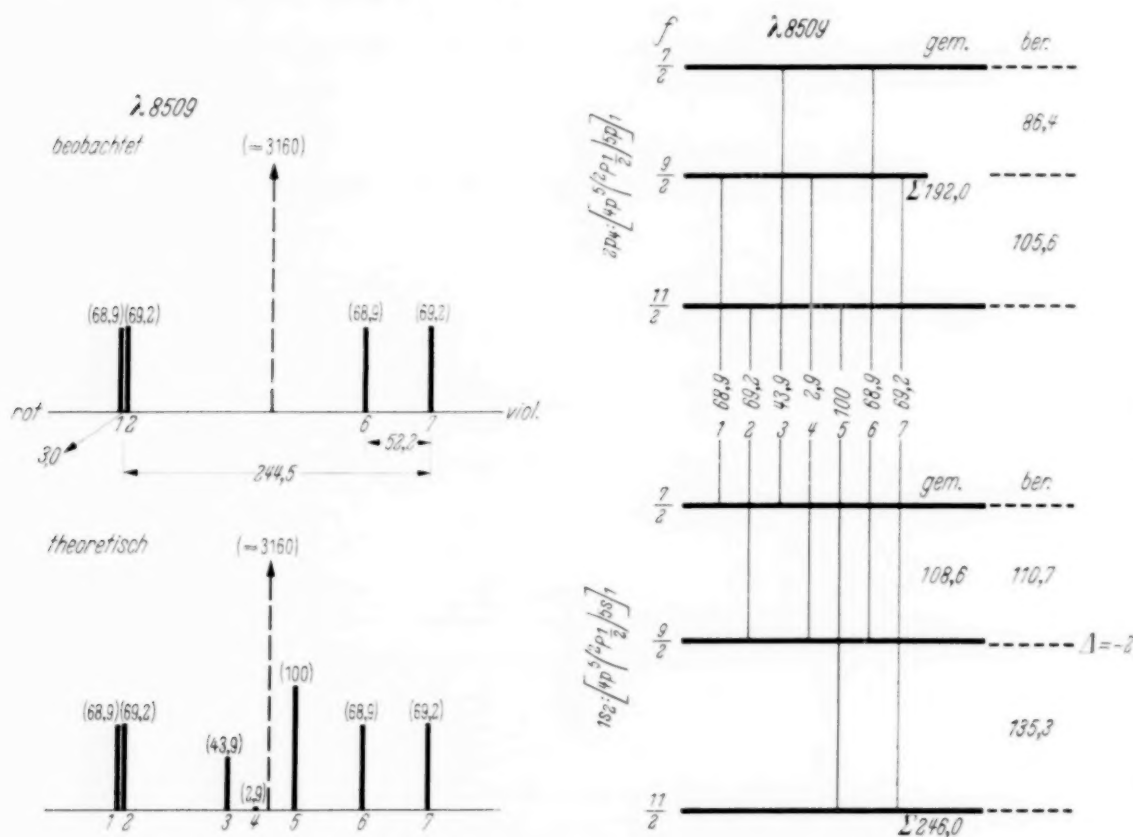


Fig. 4.

so erhält man für den $1s_2$ die Abstände 108.6 und $138.6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Aus der Linie $\lambda 8281$ bekommt man direkt 108.7 und $137.3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Das ist eine gute Übereinstimmung, besonders wenn man das über den Abstand 6 bis 7 Gesagte beachtet. Um das Quadrupolmoment zu berechnen, stellt man die HFS.-Niveaus in der Formel

$$E = a_0 + \frac{a}{2} C + bC(C+1)$$

dar, wo

$$C = j(j+1) - i(i+1) - j(j+1)$$

¹⁾ Die Intervallregel ist für eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung der Elektronen immer gültig. Siehe: H. Schüler u. Th. Schmidt, ZS. f. Phys. **94**, 457, 1935. — ²⁾ W. F. Meggers, T. L. de Bruin und C. J. Humphreys (l. c.).

ist. Mittels der Größe b berechnet man das Quadrupolmoment durch die für 1P_1 und 3P_1 unter Berücksichtigung der Kopplung bereits abgekürzt gegebenen Formel¹⁾:

$$q = \frac{b \cdot Z^* \cdot \lambda \cdot i(2i-1) \cdot 14,79}{\delta \cdot (R' \cdot c_1^2 - 2,83 \cdot S \cdot c_1 c_2)} \cdot 10^{-24},$$

Diese Gleichung gilt also für die Elektronenkonfiguration (ps). Entsprechend dem oben Gesagten bekommt für (p^5s) der Ausdruck für q ein negatives Vorzeichen.

Die Konstanten c_1 und c_2 lassen sich aus der Grobstruktur berechnen²⁾.

Es ergeben sich für die einzelnen Größen folgende Werte:

$$\begin{aligned} c_1 &= 0,9970; \\ c_2 &= -0,0788; \quad b = -0,017; \quad Z^* = Z - 1 \quad \text{für } p\text{-Elektronen;} \\ i &= \frac{9}{2}; \quad \delta = 5219,9; \quad Z = 36; \\ R' &= 1,045 \\ S &= 1,07 \\ \lambda &= 1,021 \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} c_1 \\ c_2 \\ i \\ R' \\ S \\ \lambda \end{aligned}} \right\} \text{relativistische Korrekturen;}$$

b ist in 10^{-3} cm^{-1} und δ in cm^{-1} einzusetzen.

Mit diesen Werten ergibt sich:

$$\underline{^{83}\text{Kr}: q = +0,04 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2.}$$

Aus der Linie $\lambda 5570$ läßt sich die Gesamtaufspaltung des $[1p^5(^2P_{3/2})5s]_2$ -Terms (3P_2) zu etwa $158 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ messen. Den größten Teilabstand kann man zu 53 Einheiten schätzen. Das ist mit dem angegebenen q -Wert gut verträglich.

Im Xenonspektrum³⁾ wurde die Linie $\lambda 7887$ untersucht. Sie ist der Übergang $[5p^5(^2P_{1/2})6s]_1 - [5p^5(^2P_{1/2})6p]_0$ oder in der anderen Bezeichnung ($1s_2 - 2p_1$). Der $2p_1$ -Term hat den j -Wert Null, so daß direkt der $1s_2$ -Term meßbar ist. Hier ist $i > j$ und $j = 1$. Der Term spaltet in drei Komponenten auf und liegt regelrecht. Der größere Abstand bestimmt sich zu 145 und der Gesamtabstand zu $228 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den von Kopfermann und Rindal gemessenen.

¹⁾ H. Schüller u. Th. Schmidt, ZS. f. Phys. **99**, 717, 1936. —

²⁾ G. Breit u. L. A. Wills, Phys. Rev. **44**, 470, 1933. — ³⁾ W. F. Meggers, T. L. de Bruin u. C. J. Humphreys, Bur. Stand. Journ. Res. **3**, 731, 1929; W. Gremmer, ZS. f. Phys. **59**, 154, 1930.

Aus den gemessenen Abständen berechnet man in der vorhin beschriebenen Weise:

$$b = + 0.167.$$

Ferner ist:

$$c_1 = 0.9975$$

$$c_2 = - 0.0692; \quad Z^* = Z - 1 = 50; \quad i = 3/2; \quad \delta = 9129.2$$

$$R' = 1.113$$

$$S = 1.19$$

$$\lambda = 1.063.$$

Aus diesen Größen erhält man mit der angegebenen Formel:

$$^{131}\text{Xe}: q = - 0.03 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2.$$

Das aus den Angaben folgende negative Vorzeichen von q braucht nicht unbedingt reell zu sein, da nämlich die stärkere Komponente des anderen ungeraden Isotops (^{129}Xe , $i = 1/2$) zwischen die beiden Komponenten von ^{131}Xe fällt, die den kleineren Abstand festlegen, so daß also dadurch eine systematische Verkleinerung desselben durchaus möglich ist. Immerhin ist der systematische Fehler ganz sicher nicht so groß, daß der Absolutwert von b über den angegebenen Betrag hinausgeht. Man kann somit für das Quadrupolmoment mit Sicherheit angeben:

$$\underline{^{131}\text{Xe}: |q| \leq 0.03 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2.}$$

Während sich also beim Xenon der q -Wert Null nicht mit Sicherheit ausschließen läßt, sind beim Krypton das positive Vorzeichen, das einen in der Richtung der Kernspinachse verlängerten Kern anzeigt, und die absolute Größe des Quadrupolmomentes festgelegt.

Allgemein kann man sagen, daß die Genauigkeit der bei den verschiedenen Elementen erhaltenen q -Werte nicht einheitlich ist. Dies hat zwei Ursachen: einmal eine rein experimentelle, die durch Linienbreite der verwendeten Lichtquelle und die spezielle Lage der Komponenten im Strukturbild gegeben ist. Dann ist aber auch das jeweils vorliegende Term-system von großer Wichtigkeit. Ein $4p$ -Elektron erzeugt eine größere Quadrupolverschiebung als ein $4d$ - oder $4f$ -Elektron; ein $4p$ -Elektron ist günstiger als ein $5p$ -Elektron.

Zum Schluß sind alle bisher bekannten Quadrupolmomente in einer Tabelle mit dem zugehörigen mechanischen und magnetischen Moment zusammengestellt.

Tabelle 1.

Kern	ι	μ Kern- magneton	q in 10^{-24}	Literatur für q
$^{63}_{29}\text{Cu}$	$3/2$	+ 2,5	- 0,1	H. Schüler und Th. Schmidt, ZS. f. Phys. 100 , 113, 1936.
$^{67}_{29}\text{Cu}$	$3/2$	+ 2,6	- 0,1	H. Schüler und Th. Schmidt, ebenda 100 , 113, 1936.
$^{69}_{31}\text{Ga}$	$3/2$	+ 2,0	+ 1	H. Schüler und H. Korsching, ebenda 103 , 434, 1936.
$^{71}_{31}\text{Ga}$	$3/2$	+ 2,5	$0 \pm 0,5$	H. Schüler und H. Korsching, ebenda 103 , 434, 1936.
$^{75}_{33}\text{As}$	$3/2$	+ 1,5	+ 0,3	H. Schüler und M. Marketu, ebenda 102 , 703, 1936.
$^{83}_{36}\text{Kr}$	$9/2$	- 1,0	+ 0,04	H. Korsching, ebenda 109 , 349, 1938.
$^{115}_{49}\text{In}$	$9/2$	+ 5,3	+ 0,8	H. Schüler und Th. Schmidt, ebenda 104 , 468, 1937. R. Bacher und D. Tomboulion, Phys. Rev. 52 , 836, 1937.
$^{131}_{54}\text{Xe}$	$3/2$	+ 0,7	$0 \pm 0,03$	H. Korsching, ZS. f. Phys. 109 , 349, 1938.
$^{151}_{63}\text{Eu}$	$5/2$	+ 3,4	$\sim + 1,2$	H. Schüler und Th. Schmidt, ebenda 94 , 457, 1935. H. Casimir, Physica 2 , 719, 1935.
$^{153}_{63}\text{Eu}$	$5/2$	+ 1,5	$\sim + 2,5$	H. Schüler und Th. Schmidt, ZS. f. Phys. 94 , 457, 1935. H. Casimir, Physica 2 , 719, 1935.
$^{175}_{71}\text{Lu}$	$7/2$	$\sim + 2,6$	+ 5,9	H. Gollnow, ZS. f. Phys. 103 , 443, 1936.
$^{185}_{75}\text{Re}$	$5/2$	+ 3,3	+ 2,8	H. Schüler und H. Korsching, ebenda 105 , 168, 1937.
$^{187}_{75}\text{Re}$	$5/2$	+ 3,3	+ 2,6	H. Schüler und H. Korsching, ebenda 105 , 168, 1937.
$^{201}_{80}\text{Hg}$	$3/2$	- 0,6	+ 0,5	H. Schüler und Th. Schmidt, ebenda 98 , 239, 1935.
$^{209}_{83}\text{Bi}$	$9/2$	+ 3,6	- 0,4	H. Schüler und Th. Schmidt, ebenda 99 , 717, 1936.

Herrn Prof. Dr. H. Schüler danke ich für sein großes Interesse, das er stets dieser Arbeit entgegengebracht hat und ebenso für die großzügige Bereitstellung der apparativen Hilfsmittel. Außerdem möchte ich auch dafür meinen Dank aussprechen, daß ich mich an den spektroskopischen Untersuchungen über Kerneigenschaften beteiligen konnte.

Über die Stark-Effekte von Multiplettlinien.

Von **W. Lochte-Holtgreven** in Kiel.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. März 1938.)

Die relativen Aufspaltungen der einzelnen Multipletterme sowie die Aufspaltungsbilder und die Intensitäten der Übergänge werden für Dublett- bis Septett-Spektren berechnet. Dabei ist die Stark-Effekt-Aufspaltung als klein gegenüber der Multiplettaufspaltung angenommen. Der Zusammenhang mit den schon bekannten Formeln für größere Feldstärken wird diskutiert.

1. Stark-Effekt-Aufspaltungen der Multipletterme. Die Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes auf die Terme eines Atoms läßt sich nach der Theorie des Stark-Effektes¹⁾ in der Weise darstellen, daß unter dem Einfluß des äußeren Feldes eine gegenseitige Einwirkung benachbarter Terme stattfindet. Diese Einwirkung ist bei gegebener Stärke des äußeren Feldes F um so größer, je geringer der Abstand der Terme des feldfreien Atoms voneinander ist. Allgemein wird die durch ein äußeres Feld F verursachte Energieänderung $W_i^{(2)}$ eines Terms mit der Energie W_i

$$W_i^{(2)} = - \sum \frac{H_{ik}^2}{W_i - W_k}, \quad (1)$$

wobei der Index an $W_i^{(2)}$ andeutet, daß es sich um die Energiestörung zweiter Näherung handelt²⁾. Die Summe ist über alle anderen Terme $k \neq i$ zu erstrecken. Die

$$H_{ik} = eF \cdot \int \psi_i^* z \psi_k d\tau \quad (2)$$

sind die Matrixelemente der Störungsenergie des äußeren Feldes (Feldrichtung z). Da die H_{ik} proportional F sind, ergibt sich für die Störungsenergie $W_i^{(2)}$ eine quadratische Abhängigkeit von der Feldstärke.

Bei Berechnung der $W_i^{(2)}$ werden nun in der Summe (1) offenbar nur diejenigen Glieder von Bedeutung sein, für die die Energiedifferenz $W_i - W_k$ im feldfreien Atom klein ist. Um die Rechnung übersichtlich zu gestalten, wollen wir zunächst annehmen, daß nur *ein* Term der Energie W_2 in unmittelbarer Nachbarschaft des gestörten Terms W_1 liege, während alle übrigen energetisch einen so großen Abstand von dem gestörten Term

¹⁾ A. Unsöld, Ann. d. Phys. **82**, 390, 1927. Später auch E. U. Condon, Phys. Rev. **43**, 648, 1933. — ²⁾ Die Störungsenergie erster Ordnung verschwindet infolge der Symmetrieeigenschaften der Eigenfunktionen bei allen Atomen mit Ausnahme des Wasserstoffes, H. Bethe, Handb. d. Phys. **24/1**, 403, Berlin 1933.

haben mögen, daß sie für die Rechnung keinen merklichen Beitrag mehr liefern. Die Verallgemeinerung auf mehrere einwirkende Terme wird dann später (Abschnitt 4) leicht gelingen.

In der Formel (1), die nunmehr die einfache Form

$$W_1^{(2)} = - \frac{|H_{12}|^2}{W_1 - W_2} \quad (3)$$

annimmt, ist H_{12} wie oben das dem Übergang $1 - 2$ entsprechende Matrixelement der Störungsenergie. Dasselbe H_{12} gibt aber zugleich — bis auf etwas andere Zahlenfaktoren — beim Übergang eines Atoms von der Energie W_1 zur Energie W_2 denjenigen Anteil der Dipolstrahlung, der parallel zur z -Achse polarisiert ist. Dieser Anteil ist uns aus der Theorie des Zeeman-Effektes als Intensität der π -Komponente für diesen Übergang bekannt. Es ergibt sich also ein einfacher Zusammenhang zwischen der *Termverschiebung* $W_1^{(2)}$ durch ein äußeres elektrisches Feld und der *Intensität* derjenigen Zeeman-Komponenten, die parallel zu einem in der gleichen Feldrichtung gedachten Magnetfelde polarisiert sind. — Es ist das Ziel dieser Arbeit, diesen Zusammenhang im einzelnen, insbesondere in seiner Bedeutung für die Multiplletterme klarzulegen, und unter Benutzung der bekannten Summenregeln für die *Intensität* der Zeeman-Komponenten entsprechende Summenregeln für die Stark-Effekt-*Verschiebungen* von Multipllettermen und -linien aufzustellen.

Zur näheren Diskussion der Formel (3) mögen die Terme W_1 und W_2 durch ihre Quantenzahlen $n_1 L_1 S_1 J_1 m_1$ und entsprechend $n_2 L_2 S_2 J_2 m_2$ gekennzeichnet sein. Hierbei bedeutet n die Hauptquantenzahl, L und S das resultierende Bahn- und Spinnmoment der Elektronenbewegung. Weiterhin nehmen wir Russell-Saunders-Kopplung an. Dann ergibt sich der Gesamtimpuls J durch vektorielle Zusammensetzung von L und S . Nach dem oben Gesagten gelten für die Matrixelemente H_{12} die gleichen Auswahlregeln wie für Übergänge mit parallel zum Felde polarisierter Strahlung. Es muß also sein: $\Delta L = \pm 1$; $\Delta J = \pm 1, 0$ und $\Delta m = 0$. Die magnetische Quantenzahl m ist hier die Projektion des Gesamtimpulses J auf die Richtung des elektrischen Feldes. Gegenüber dem Verhalten des Atoms bei Präzession im magnetischen Felde besteht hier jedoch ein wichtiger Unterschied: Bei Umkehrung der Richtung des äußeren Feldes oder Umkehrung des Umlaufsinnnes der Elektronen ändert sich die Energie im elektrischen Felde nicht. Die Terme mit $+m$ und $-m$ fallen daher exakt zusammen. Beim Stark-Effekt bleibt also noch eine Entartung bezüglich der Terme mit $\pm m$ bestehen. Auf Grund dieser Entartung

wird später bei Aufstellung der Summenregeln den Termen mit $\pm m$ ein doppeltes Gewicht gegenüber einfachen Termen mit $m = 0$ zu geben sein.

Um zunächst Relativwerte der H_{ik} zu erhalten, wurde nach den Intensitätsformeln von Kronig und Hönl¹⁾ für jeden Übergang $m \rightarrow m$ die Intensität der zugehörigen (parallel polarisierten) Zeeman-Komponente errechnet. Für alle erlaubten Übergänge zwischen S -, P -, D -, F - und G -Termen in Singulett- bis Septettspektren wurden so Relativwerte der H_{ik} ermittelt.

Die erhaltenen Relativwerte müssen sodann noch normiert werden. Diese Normierung erfolgt in zwei Schritten: *Erstens* werden die erhaltenen Intensitäten mit Faktoren multipliziert, die so eingerichtet sind, daß die Summen der π -Intensitäten für die einzelnen Multiplettlinien in dem durch die Multiplettintensitäten geforderten Verhältnis zueinander stehen. (Für Doublets soll z. B. die \sum_{m_i} des $^2S_{1/2} - ^2P_{1/2}$ -Überganges sich zur entsprechenden Summe des $^2S_{1/2} - ^2P_{3/2}$ -Überganges verhalten wie 1:2.) Die Intensitätsverhältnisse in den Multipletts wurden den Tabellen von Russell²⁾ entnommen. *Zweitens* werden die einzelnen Multipletts so gegeneinander abgeglichen, daß die gesamte Intensität eines Überganges $L \rightarrow L-1$ bzw. $L \rightarrow L+1$ jeweils $\frac{1}{3}L$ bzw. $\frac{1}{3}(L+1) \times$ der Multiplizität des betreffenden Termsystems³⁾ entspricht. Die so normierten Zeeman- π -Intensitäten sind dann direkt ein relatives Maß für die Stark-Effekt-Verschiebungen.

Ist die Multiplettaufspaltung nicht zu groß (klein im Verhältnis zum Abstand von Termen mit verschiedenem L), so kann man überdies die Beeinflussung durch die Teilniveaus mit verschiedenem J eines Nachbarterms zusammenfassen, indem man die von den einzelnen Teilniveaus herührenden Verschiebungen für jedes m addiert. Auf diese Weise wurde die am Ende des Artikels wiedergegebene „Tabelle der relativen Termverschiebungen der Multipletterme“ erhalten. In der ersten Spalte enthält die Tabelle die „gestörten“ Terme. Entsprechend der Auswahlregel $\Delta L = \pm 1$ sind diese entweder durch einen Term mit $\Delta L = -1$ oder durch einen Term mit $\Delta L = +1$ gestört. Die sich ergebende Termverschiebung in Abhängigkeit von m ist in der zweiten bzw. fünften Spalte

¹⁾ Zusammenstellung bei W. Pauli, Handb. d. Phys. **23**, 67. Berlin, Julius Springer, 1923. — ²⁾ H. N. Russell, Astrophys. Journ. **83**, 129, 1936. —

³⁾ Der der Multiplizität entsprechende Faktor wird gefordert durch das Prinzip der spektroskopischen Stabilität. Vgl. W. Pauli, Handb. d. Phys. **23**, 61 ff. Verlag Julius Springer.

angegeben. In der dritten und sechsten Spalte befinden sich die dazugehörigen, auf die angegebene Weise ermittelten „Normierungsnenner“.

Im allgemeinen resultiert aus jedem $|m|$ -Wert eine besondere Stark-Effekt-Komponente. Als Beispiel, wie die Tabelle zu lesen ist, wählen wir einen 3D_3 -Term, der durch einen benachbarten $^3F_{2,3,4}$ -Term beeinflusst werde. In diesem Falle ist $\Delta L = +1$ und es ergeben sich vier Komponenten mit den relativen Abständen: 9,33, 13,06, 15,31 und 16,05, von der Lage des unverschobenen Terms aus gerechnet. Für einen 5F_4 -Term, der durch einen benachbarten 5D -Term beeinflusst wird, ergeben sich mit $\Delta L = -1$ fünf Komponenten mit den relativen Abständen: 5,99, 12,71, 17,60, 20,52 und 21,5.

2. *Summensätze für Stark-Effekt-Aufspaltungen.* Wir wollen nun versuchen, für die in Tabelle 1 berechneten Stark-Effekt-Aufspaltungen einige allgemeine Regeln zu finden.

Die Normierung der Zeeman- π -Intensitäten erfolgte oben in der Weise, daß die Intensitätssummen für die verschiedenen Linien eines Multipletts die richtigen Intensitätsverhältnisse ergeben. Diese Intensitätsverhältnisse der Multiplettlinien sind jedoch bestimmt durch die statistischen Gewichte der Ausgangs- bzw. Endniveaus¹⁾. Wir erhalten so — wenn wir noch berücksichtigen, daß die Summe der *Intensitäten* der Zeeman-Komponenten der Summe der *Aufspaltungen* beim Stark-Effekt entspricht — als erste allgemeine Regel:

Die Summen der Stark-Effekt-Aufspaltungen für die einzelnen Terme eines Multipletts verhalten sich wie deren statistischen Gewichte.

Dabei ist zu berücksichtigen, daß den Termen mit $\pm m$ gegenüber dem Term $m = 0$ doppeltes Gewicht zu geben ist.

Die Anzahl der Komponenten, in die ein Term aufspaltet, ist offenbar gleich der Anzahl der m -Werte, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Terme mit $\pm m$ zusammenfallen. So ergibt sich die zweite Regel:

Die Anzahl der Komponenten A ist für Terme mit gerader Multiplizität

$$A_g = \frac{2J+1}{2}, \text{ für Terme mit ungerader Multiplizität } A_u = \frac{2J+2}{2}.$$

Aus der ersten Regel ergibt sich in Verbindung mit der Abzählung der Komponenten die dritte Regel:

Die Summe der Aufspaltungen eines Terms, dividiert durch die Gesamtzahl der Komponenten ($2J+1$; d. h. $+m$ und $-m$ sind hier getrennt zu rechnen), ist für die einzelnen Terme eines Multipletts konstant.

¹⁾ H. C. Burger u. H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **23**, 258, 1924.

In etwas anderer Formulierung lautet dieselbe Regel auch:

Der Schwerpunkt der Aufspaltung ist für alle Terme eines Multipletts um den gleichen Betrag verschoben.

Zur bequemen Übersicht über die in diesen Regeln ausgesprochenen Beziehungen wurde in Tabelle 1, Spalte 4 und 7, die Summe der Stark-Effekt-Aufspaltungen \sum_{m_i} für jeden Term explizite angegeben.

Die Termverschiebung kann sowohl nach der Seite größerer, wie auch nach der Seite kleinerer r erfolgen. Das Vorzeichen der Termverschiebung hängt davon ab, ob der störende Term unterhalb oder oberhalb des gestörten Terms liegt. Als allgemeine Regel gilt, daß die Verschiebung stets in dem Sinne erfolgt, daß die sich störenden Terme ihren energetischen Abstand zu vergrößern trachten, sich also gegenseitig „abstoßen“. In unserem Falle bedeutet diese Regel eine Verschiebung nach größeren r (vom Grundzustand aus gerechnet), falls der störende Term unterhalb, eine Verschiebung nach kleineren r , falls der störende Term oberhalb des gestörten Terms liegt.

3. *Stark-Effekt-Aufspaltungen der Multiplettlinien.* Bei den beobachteten Stark-Effekten der *Linien* ist fast durchweg der obere Term *allein* für die Aufspaltung verantwortlich zu machen, da deren Größe sehr stark mit wachsender Hauptquantenzahl zunimmt (etwa $\sim n^7$). Unter diesen Umständen geben die in der Tabelle 1 enthaltenen Termverschiebungen bereits die Aufspaltungsbilder der beobachteten Multiplettlinien. So würde z. B. die ${}^3P_2-{}^3D_3$ -Linie bei Störung des 3D_3 -Terms durch einen benachbarten 3F -Term in vier Komponenten aufspalten mit den relativen Abständen 9,33, 13,06, 15,31 und 16,05 von der unverschobenen Linie.

Wir fragen nun nach den *Intensitäten* dieser Linienkomponenten. Zur Berechnung werden wieder die Intensitätsformeln für die Zeeman-Effekte herangezogen und diesmal die Intensitäten aller von einem Teilniveau ausgehenden Komponenten gesondert nach π - und σ -Komponenten addiert, wobei wieder zu berücksichtigen ist, daß die von $+m$ und $-m$ ausgehenden Übergänge zusammenfallen. Eine Normierung ist hinsichtlich der nur in relativem Maße gegebenen Intensitäten nicht erforderlich. In der Tabelle 2 sind die berechneten Intensitäten für die einzelnen Komponenten der Multiplettlinien zusammengestellt. Da die Intensitäten nur von den Werten von J und m abhängen (unabhängig von L !), ist die Tabulierung denkbar einfach. In der ersten Spalte sind die den Multiplettlinien entsprechenden J -Übergänge angegeben. Für diese sind in den folgenden Spalten die Intensitäten der einzelnen Komponenten, gesondert nach π - und σ -Intensität und geordnet nach dem m -Werte enthalten.

Die Tabellen 1 und 2 erlauben es, für jede Multiplettlinie das vollständige Aufspaltungsbild des Stark-Effektes mit den zugehörigen π - und σ -Intensitätsangaben zu zeichnen. So besteht z. B. für einen ${}^6F_{7/2} - {}^6D_{9/2}$ -Übergang, bei dem der ${}^6D_{9/2}$ -Term durch einen benachbarten 6P -Term gestört wird, das Aufspaltungsbild aus fünf Komponenten mit den relativen Abständen: 0, 8, 14, 18 und 20 von der ungestörten Linie. Die Intensitäten dieser Komponenten sind der Reihe nach:

$$18 \sigma \mid 8 \pi \mid 14 \sigma \mid 14 \pi \mid 11 \sigma \mid 18 \pi \mid 9 \sigma \mid 20 \pi \mid 8 \sigma.$$

Das vollständige Aufspaltungsbild ist daher wie in Fig. 1 angegeben. Die Darstellung in Fig. 1 entspricht der für Zeeman-Effekte üblichen. Die

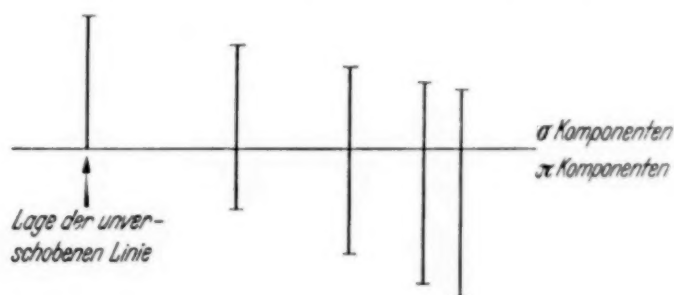


Fig. 1. Aufspaltungsbild der Linie ${}^6F_{7/2} - {}^6D_{9/2}$ bei Störung des ${}^6D_{9/2}$ -Terms durch einen benachbarten 6P -Term.

Intensität der σ -Komponenten ist durch die Länge der Striche nach oben, die Intensität der π -Komponenten durch die Länge der Striche nach unten angegeben.

Wie bei den Termen, so ist auch bei den Linien das Vorzeichen der Verschiebung von der Lage des störenden Terms abhängig. Liegt der störende Term oberhalb des gestörten Terms, so ergibt sich eine Termverschiebung nach der Seite kleinerer r , mithin eine Linienverschiebung nach Rot. Entsprechend bewirkt ein störender Term unterhalb des gestörten Terms eine Verschiebung nach der violetten Seite.

4. Absolutwerte der Aufspaltungen, Verallgemeinerung auf mehrere störende Terme¹⁾. Nachdem wir die Aufspaltungsbilder hinsichtlich der

¹⁾ Die folgenden Rechnungen beschränken sich zunächst auf das Ein-Elektronenproblem. Sie sind auch ohne weiteres noch anwendbar, wenn der betrachtete Term durch Anlagerung des Leuchtelektrons an einen S-Term entstanden ist (Spalte 1 und 2 des periodischen Systems). Kompliziertere Fälle lassen sich leicht behandeln, indem man die für das 1-Elektronenproblem berechneten $(R_{nl}^{n'l \pm 1})^2$ auf das entstehende Supermultiplett entsprechend dem Prinzip der spektroskopischen Stabilität verteilt. Die Intensitätsformeln für Supermultiplette siehe R. Kronig, ZS. f. Phys. **33**, 261, 1925, und besonders L. Goldberg, Astrophys. Journ. **82**, 1, 1935.

Anzahl der Komponenten, der relativen Größe der Aufspaltung, der Intensitäten und der Polarisierung der Komponenten festgelegt haben, wollen wir nun versuchen, die Absolutwerte der Aufspaltung zu ermitteln, sowie die Verallgemeinerung auf mehrere störende Terme durchzuführen. Um die Rechnung übersichtlich zu gestalten, setzen wir zunächst¹⁾

$$|H_{ik}|^2 = e^2 F^2 |z_{ik}|^2. \quad (4)$$

Für die $z_{ik} = \int \tilde{\psi}_i \psi_k d\tau$ gilt bei einem Übergang $l \rightarrow l-1$ die Beziehung

$$\sum_m |z_{n,l,m}^{n',l-1}|^2 = \frac{1}{3} l \cdot (R_{nl}^{n',l-1})^2. \quad (5)$$

Bei einem Übergang $l \rightarrow l+1$ erhalten wir entsprechend

$$\sum_m |z_{n,l,m}^{n',l+1}|^2 = \frac{1}{3} (l+1) (R_{n,l}^{n',l+1})^2. \quad (6)$$

Dabei sind die $R_{nl}^{n',l'}$ definiert durch

$$R_{nl}^{n',l'} = \int_0^\infty r R_{n'l'}(r) R_{nl}(r) \cdot r^2 dr, \quad (7)$$

wobei $R_{nl}(r)$ den radialen Anteil der betreffenden ψ -Funktion bedeutet.

Ist die Multiplizität des Termsystems gleich M statt — wie in diesem Abschnitt bis jetzt angenommen — gleich 1, so sind die rechten Seiten der Gleichungen (5) und (6) naturgemäß noch mit M zu multiplizieren.

Die Normierung der relativen Term aufspaltungen ist oben bereits so erfolgt, daß die Summe aller π -Komponenten für das ganze Multiplett gleich $\frac{1}{3} l \times M$ bzw. $\frac{1}{3} (l+1) \times M$ war. Die Zahlen der Tabelle 1 müssen also zur Festlegung ihrer Absolutwerte nur noch mit den Faktoren $(R_{nl}^{n',l-1})^2$ bzw. $(R_{n,l}^{n',l+1})^2$ multipliziert werden. Diese können wir näherungsweise durch die entsprechenden Wasserstoffmatrizen ersetzen und werden dabei einen Fehler begehen, der etwa dem Unterschied in der energetischen Lage des betrachteten Terms gegenüber dem Wasserstoffterm gleicher Hauptquantenzahl entspricht. Die Zahlenwerte der $(R_{nl}^{n',l \pm 1})^2$ für Wasserstoff können z. B. der Tabelle 15 des Betheschen Handbuchartikels entnommen werden. Nach Division durch den Abstand des störenden Terms und Multiplikation mit $e \cdot F$ erhalten wir dann eine Abschätzung der Absolutwerte der Termverschiebung. Hat man mehrere störende Terme zu berücksichtigen, so sind zunächst deren $|z_{ik}|^2$ durch die zugehörigen Termabstände $W_i - W_k$ zu dividieren und dann entsprechend Gleichung (1) aufzuaddieren.

¹⁾ Unsere Bezeichnungsweise entspricht derjenigen von H. Bethe, Handb. d. Phys. Bd. 24/1, 433. Berlin 1933.

In vielen Fällen genügt es, zum Vergleich mit der Erfahrung nur einen oder zwei störende Terme in Gleichung (1) zu berücksichtigen. Sind jedoch eine größere Anzahl störender Terme in der Umgebung des betrachteten Termes vorhanden, so wird die Rechnung ziemlich umständlich. In diesem Falle können wir jedoch nach Kirkwood¹⁾ immer noch leicht einen *oberen Grenzwert* für den Absolutwert der Term-aufspaltung erhalten. Kirkwood vereinigt die $|z_{ik}|^2$ (ohne die Nenner $W_i - W_k$!) für alle störenden Terme W_k mit verschiedener Hauptquantenzahl, aber gleichem $\Delta l = -1$ bzw. $+1$ je in einer auswertbaren Summe. Er erhält dann einen oberen Grenzwert für die Aufspaltung, indem er diese Summen durch den Abstand derjenigen *nächstbenachbarten* störenden Terme mit $l-1$ bzw. $l+1$ dividiert, die Verschiebungen nach derselben Richtung ergeben. Die Summe über die Hauptquantenzahlen lautet in der Betheschen Schreibweise:

$$\sum_{n'} (R_{n,l}^{n',l-1})^2 = \sum_{n'} (R_{n,l}^{n',l+1})^2 = \bar{r}_{nl}^2 = \int r^2 R_{nl}^2 r^2 dr.$$

Sie ergibt den Mittelwert von r^2 für den gestörten Term. Für diesen Mittelwert kann man näherungsweise wieder den entsprechenden Wasserstoffwert einsetzen²⁾ und erhält dann

$$\sum_{n'} (R_{n,l}^{n',l-1})^2 = \sum_{n'} (R_{n,l}^{n',l+1})^2 = a^2 \frac{n^2}{2} (5n^2 + 1 - 3l(l+1)),$$

wobei a den Wasserstoffradius bedeutet. Eine Anwendung seiner Resultate auf die Alkalidublette wurde bereits von Kirkwood versucht.

5. Gültigkeitsbereich der Stark-Effekt-Berechnungen. Wir wenden uns nun zur Abgrenzung der Gültigkeit unserer Rechnungen. Ähnlich wie bei den Zeeman-Effekten ist es zweckmäßig, starke und schwache Felder zu unterscheiden. Zur Abkürzung bezeichnen wir die Größe der Stark-Effekt-Aufspaltungen mit SA , diejenige der Multiplettaufspaltung mit MA und den Abstand von Termen mit verschiedenem L mit LA . Ist dann zunächst $SA \ll MA \ll LA$, so gilt die in den Abschnitten 1 und 2 gegebene Ausrechnung. Bei stärker werdenden Feldern kommen die Stark-Effekt-Aufspaltungen in die Größenordnung der Multiplettaufspaltungen $SA \approx MA \ll LA$. Es tritt dann infolge der Entkopplung des Elektronenspins ein kompliziertes Übergangsgebiet auf. Eine Rechnung über diesen Effekt für Dubletts und Triplets hat Wolf³⁾ ausgeführt. Wächst die

¹⁾ J. G. Kirkwood, Phys. ZS. **33**, 521, 1932. — ²⁾ Kirkwood macht eine etwas andere Abschätzung, die aber auch nicht wesentlich genauer sein dürfte. — ³⁾ A. Wolf, ZS. f. Phys. **61**, 619, 1930.

Feldstärke weiter, so wird $MA \ll SA \ll LA$ (stets gültig für Singulettlinien). Der Stark-Effekt ist in diesem Falle nach der von Unsöld¹⁾ gegebenen Formel zu berechnen. Wird endlich $MA \ll LA \ll SA$, so nähern wir uns dem Falle des Wasserstoffs, bei dem infolge der L -Entartung ein linearer Stark-Effekt auftritt. Die Unsöldsche Formel muß also bei größten Feldstärken asymptotisch in eine Darstellung mit linearer Feldabhängigkeit übergehen. Dieser Übergang ist von Foster²⁾ am He experimentell und theoretisch eingehend untersucht worden.

6. *Vergleich mit den experimentellen Resultaten.* Das experimentelle Material über die Stark-Effekte an Multiplettlinien ist — wohl infolge der bisher nicht recht übersichtlichen Interpretation — noch ziemlich dürftig. Zu nennen sind vor allem die ausführlichen Arbeiten von Foster²⁾, die weitgehende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment im Falle sehr geringer Multiplettaufspaltung und starker Felder erkennen lassen. Für Singulettlinien und schwächere Felder wurde in letzter Zeit die Unsöldsche Formel von Svensson³⁾ mit der Erfahrung verglichen. Die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment sind bei vier verschiedenen Elementen vom Typus der Erdalkalien gering, obwohl jeweils nur die beiden unmittelbar benachbarten Terme mit $\Delta l = \pm 1$ in der Formel berücksichtigt werden.

Der in der vorliegenden Arbeit behandelte Fall $SA \ll MA \ll LA$ ist bei den Messungen von Ramsauer und Grottrian⁴⁾ an der Hauptserie von Kalium verwirklicht. In der Nähe der ${}^2P_{3/2}$ - bzw. ${}^2P_{1/2}$ -Terme befindet sich je ein störender D - und S -Term. Nach unserer Tabelle 1 ergibt die Störung die in Fig. 2 gezeichneten Aufspaltungsbilder. Oben ist das Aufspaltungsbild bei Störung durch einen D -Term, unten das Aufspaltungsbild bei Störung durch einen S -Term dargestellt, wobei die Einheiten so gewählt wurden, daß die maximale Aufspaltung in beiden Fällen den gleichen Wert erhält. Wie man aus der Figur entnimmt, entspricht die tatsächlich gemessene Aufspaltung einem Zwischenfall, bei dem — wie auch von vornherein zu erwarten war — die Beeinflussung durch den D -Term überwiegt. Die Aufspaltung des $5\,{}^2P_{3/2, 1/2}$ -Terms ist in genügender Übereinstimmung mit der Theorie, während sich für den $6\,{}^2P_{3/2, 1/2}$ -Term eine starke Abweichung zeigt, deren Ursache bisher nicht aufgeklärt ist.

¹⁾ A. Unsöld, Ann. d. Phys. **82**, 390, 1927. — ²⁾ J. S. Foster, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 137, 1927. — ³⁾ B. Svensson, ZS. f. Phys. **107**, 485, 1937. — ⁴⁾ W. Grottrian u. G. Ramsauer, Phys. ZS. **28**, 846, 1924.

Eine weitere Arbeit, die für einen Vergleich in Frage kommt, wurde von Eckarth¹⁾ am Magnesium ausgeführt. Im Singulettssystem wurden drei Glieder der diffusen Nebenserie $3\ ^1P_1 - n\ ^1D_2$ gemessen. Bei Störung des D -Terms durch einen benachbarten 1P - oder 1F -Term wird nach unserer Tabelle 1 der D -Term in drei Komponenten aufgespalten, deren Abstandsverhältnis $0:3:4$ bzw. $5:8:9$ beträgt, mit den Intensitäten und Polarisierungen $6\sigma | 6\pi, 3\sigma | 4\pi, 1\sigma$. Gefunden wird experimentell jeweils

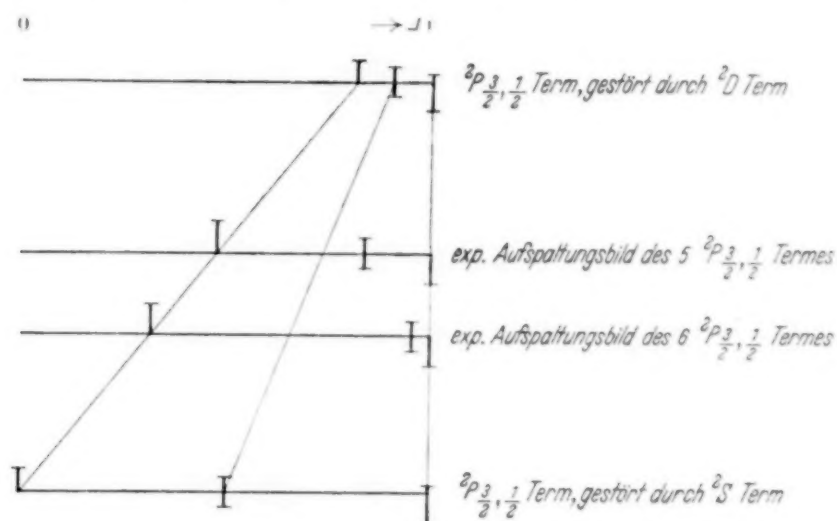


Fig. 2. Vergleich von theoretischem und experimentellem Aufspaltungsbild beim Kalium. Da Intensitätsmessungen nicht vorliegen, wurde die Länge der Striche willkürlich gleich gezeichnet.

nur eine Komponente. Da in der Eckarth'schen Anordnung die π -Komponenten infolge der Polarisation des Spektralapparates bevorzugt werden, so erscheint es nicht ausgeschlossen, daß die beobachtete Komponente in Wirklichkeit aus zwei nicht aufgelösten Komponenten besteht, die vorzugsweise π -Polarisation aufweisen, während die dritte, eine σ -Komponente, durch den Spektralapparat zu sehr geschwächt ist, um beobachtbar zu sein. Im Triplettssystem wurden zwei Glieder der scharfen Nebenserie $3\ ^3P_{0,1,2} - n\ ^3S_1$ beobachtet. In der Nähe des 3S_1 -Terms liegt in beiden Fällen je ein 3P -Term. Die Beeinflussung ergibt zwei zusammenfallende Komponenten (zur Hälfte π -, zur Hälfte σ -Polarisation). Tatsächlich wird auch nur eine Komponente beobachtet, die jeweils sowohl π - wie σ -Intensität besitzt.

Für die beobachteten Stark-Effekte der diffusen Nebenserie im Triplettssystem ist die Tripletttaufspaltung bereits unmeßbar klein, so daß hier der Fall $MA \ll SA \ll LA$ (siehe Abschnitt 5) vorliegt.

¹⁾ H. Eckarth, ZS. f. Phys. **107**, 182, 1937.

Quartetts.

$JL = -1$						N	$\frac{N}{m_i}$	$JL = +1$						N	$\frac{N}{m_i}$
$m =$								$11/2$	$9/2$	$7/2$	$5/2$	$3/2$	$1/2$		
$^4S_{3/2}$															
$^4P_{1/2}$						6,66	60								
$^4P_{3/2}$						1,34	60								
$^4P_{5/2}$		0	8			12	60								
$^4D_{1/2}$						13,96	104,97								
$^4D_{3/2}$			13,97			14,03	104,97								
$^4D_{5/2}$		9	15,0			18,0	104,97								
$^4D_{7/2}$	0	12	20			24	104,97								
$^4F_{3/2}$						12,48	167,98								
$^4F_{5/2}$		12,65	26,26			33,07	167,98								
$^4F_{7/2}$		7,99	21,71			35,44	167,98								
$^4F_{9/2}$	0	16	28			40	167,98								
$^4G_{5/2}$		10,94	41,9			57,27	247,4								
$^4G_{7/2}$		33,07	47,29			54,40	247,4								
$^4G_{9/2}$		11,70	26,89			51,14	247,4								
$^4G_{11/2}$	0	7,55	36			60	247,4								

 $JL = +1$ $\frac{N}{m_i}$ N $JL = -1$ $\frac{N}{m_i}$ N

Septetttts.												
$JL = -1$												
N												
$m = 7$												
$JL = +1$												
N												
$m = 7$												
$^6F_{7/2}$	0	8	14	18	20	20	20	20	20	20	20	20
$^6F_{5/2}$	0	8	14	18	20	20	20	20	20	20	20	20
$^6F_{3/2}$	0	8	14	18	20	20	20	20	20	20	20	20
$^6F_{1/2}$	0	8	14	18	20	20	20	20	20	20	20	20
$^6G_{7/2}$	0	8	14	18	20	20	20	20	20	20	20	20
$^6G_{5/2}$	0	8	14	18	20	20	20	20	20	20	20	20
$^6G_{3/2}$	0	8	14	18	20	20	20	20	20	20	20	20
$^6G_{1/2}$	0	8	14	18	20	20	20	20	20	20	20	20
$^6D_{5/2}$	0	8	14	18	20	20	20	20	20	20	20	20
$^6D_{3/2}$	0	8	14	18	20	20	20	20	20	20	20	20
$^6D_{1/2}$	0	8	14	18	20	20	20	20	20	20	20	20
7F_9	0	11	20	27	32	35	36	36	36	36	36	36
7F_8	0	11	20	27	32	35	36	36	36	36	36	36
7F_7	0	11	20	27	32	35	36	36	36	36	36	36
7F_6	0	11	20	27	32	35	36	36	36	36	36	36
7F_5	0	11	20	27	32	35	36	36	36	36	36	36
7F_4	0	11	20	27	32	35	36	36	36	36	36	36
7F_3	0	11	20	27	32	35	36	36	36	36	36	36
7F_2	0	11	20	27	32	35	36	36	36	36	36	36
7F_1	0	11	20	27	32	35	36	36	36	36	36	36
7F_0	0	11	20	27	32	35	36	36	36	36	36	36
7D_5	0	9	16	21	24	25	25	25	25	25	25	25
7D_4	0	9	16	21	24	25	25	25	25	25	25	25
7D_3	0	9	16	21	24	25	25	25	25	25	25	25
7D_2	0	9	16	21	24	25	25	25	25	25	25	25
7D_1	0	9	16	21	24	25	25	25	25	25	25	25
7P_4	0	7	12	15	16	16	16	16	16	16	16	16
7P_3	0	7	12	15	16	16	16	16	16	16	16	16
7P_2	0	7	12	15	16	16	16	16	16	16	16	16
7S_2	0	7	12	15	16	16	16	16	16	16	16	16

Septet.

Tabelle 2. Intensitäten und Polarisation der Stark-Effekt-Komponenten von Multiplettlinien¹⁾. Multipletts mit geradzahlicher Multiplizität.

$j'' - j'$	$m = 13/2$		$11/2$		$9/2$		$7/2$		$5/2$		$3/2$		$1/2$	
	π	σ	π	σ	π	σ	π	σ	π	σ	π	σ	π	σ
$1/2 - 1/2$													1	1
$3/2 - 1/2$													1	1
$1/2 - 3/2$											3	4	1	
$3/2 - 3/2$											9	3	1	7
$5/2 - 3/2$											8	11	12	9
$3/2 - 5/2$									5	4	3	6	2	
$5/2 - 5/2$								25	5	9	13	1	17	
$7/2 - 5/2$								6	11	10	9	12	8	
$5/2 - 7/2$							21	12	15	20	11	24	9	
$7/2 - 7/2$							49	7	25	19	9	27	1	31
$9/2 - 7/2$							16	37	28	31	36	27	40	25
$7/2 - 9/2$					18	8	14	14	11	18	9	20	8	
$9/2 - 9/2$					81	9	49	25	25	37	9	45	1	49
$11/2 - 9/2$					10	28	18	24	24	21	28	19	30	18
$9/2 - 11/2$			55	20	45	36	37	48	31	56	27	60	25	
$11/2 - 11/2$			121	11	81	31	49	47	25	59	9	67	1	71
$13/2 - 11/2$			24	79	44	69	60	61	72	55	80	51	84	49
$11/2 - 13/2$	39	12	33	22	28	30	24	36	21	40	19	42	18	

Multipletts mit ungeradzahlicher Multiplizität.

$j'' - j'$	$m = 7$		6		5		4		3		2		1		0	
	π	σ	π	σ	π	σ	π	σ	π	σ	π	σ	π	σ	π	σ
1 - 0															1	1
0 - 1													1	1		
1 - 1													2	1	0	1
2 - 1													6	7	4	3
1 - 2											6	6	3	4	1	
2 - 2											8	2	2	5	0	3
3 - 2											10	16	16	13	9	6
2 - 3								15	10	10	16	7	9	3		
3 - 3								18	3	8	8	2	11	0	6	
4 - 3								14	29	24	24	30	21	16	10	
3 - 4						28	14	21	24	16	30	13	16	6		
4 - 4						32	4	18	11	8	16	2	19	0	10	
5 - 4						18	46	32	39	42	34	48	31	25	15	
4 - 5				45	18	36	32	29	42	24	48	21	25	10		
5 - 5				50	5	32	14	18	21	8	26	2	29	0	15	
6 - 5				22	67	40	58	54	51	64	46	70	43	36	21	
5 - 6			66	22	55	40	46	54	39	64	34	70	31	36	15	
6 - 6			72	6	50	17	32	26	18	33	8	38	2	41	0	21
7 - 6			26	92	48	81	66	72	80	65	90	60	96	57	49	28
6 - 7	91	26	78	48	67	66	58	80	51	90	46	96	43	49	21	

¹⁾ Die σ - und π -Komponenten sind so normiert, daß ihre Summen einander gleich sind.

Zusammenfassung.

1. Für Dublett- bis Septettspektren wird eine Tabelle für die relativen Aufspaltungen der einzelnen Multipletterme angegeben.

2. Entsprechend den Summenregeln für die Intensitäten der Zeeman-komponenten werden Summenregeln für die Aufspaltungen beim Stark-Effekt aufgestellt, und zwar drei Regeln: bezüglich der Summe der Aufspaltungen, der Anzahl der Komponenten und des Schwerpunktes der Aufspaltung.

3. Für die Stark-Effekte der Multiplettlinien wird eine Tabelle der Intensitäten und Polarisation der Komponenten aufgestellt.

4. Der Gültigkeitsbereich der Rechnungen wird abgegrenzt.

5. Ein Vergleich mit den vorhandenen experimentellen Beobachtungen wird durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Unsöld möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine freundschaftliche Mitarbeit aufrichtig danken.

Kiel, Institut für Experimentalphysik, Februar 1938.

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Zeiss-Ikon AG.)

Messungen an zusammengesetzten Photokathoden.

Von P. Görlich in Dresden.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 24. März 1938.)

Auf zusammengesetzte Caesiumoxydkathoden werden die früher beschriebenen durchsichtigen Legierungskathoden aufgebracht und die spektralen Verteilungen gemessen. Es wird versucht, aus den erhaltenen Kurven auf den Emissionsmechanismus zu schließen.

1. Einleitung.

In mehreren Veröffentlichungen konnte über die Eigenschaften durchsichtiger und undurchsichtiger Kathoden des Typus $[M, M_A]-M_A^1)$, wobei M ein Metall geringer Leitfähigkeit und M_A ein Alkalimetall bedeutet, berichtet werden²⁾. Es ergab sich, daß z. B. durchsichtige $[Bi, Cs]-Cs$ - und $[Sb, Cs]-Cs$ -Schichten langwellige Maxima im Bereiche von 420 bis 460 m μ besitzen, die durch Sensibilisierung mit O_2 nach langen Wellen bis etwa 600 m μ verschoben werden können. Hinsichtlich der Größe der Photoströme sei auf die früheren Veröffentlichungen hingewiesen. Es ist zu vermuten, daß sich Legierungen bilden und die Schichten in ganzer Dicke emissionsfähig sind. Die Lichtabsorption im roten Spektralbereich ist sehr gering³⁾.

Bei den Versuchen ergab sich die Frage, wie sich die spektrale Verteilung ändern wird, wenn man eine durchsichtige Schicht der beschriebenen Art einer $[Ag]-Cs_2O, Cs, Ag-Cs$ -Kathode überlagert. Verschiedene Untersuchungen an $[Ag]-Cs_2O, Cs, Ag-Cs$ -Schichten legten die Vermutung nahe, daß die abgelösten Elektronen nicht nur den ersten Oberflächenschichten, sondern auch tieferen Schichten entstammen. Es konnte nämlich gezeigt werden⁴⁾, daß bei Messung der spektralen Verteilung an $[Ag]-Cs_2O, Cs, Ag-Cs$ -Schichten mit und ohne beschleunigende Spannung das langwellige Maximum mit zunehmender Spannung nach längeren Wellen wandert (vgl. Fig. 1).

¹⁾ Wir verwenden im folgenden die übersichtliche Symbolik von de Boer (J. H. de Boer, Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen 1937). —

²⁾ P. Görlich, ZS. f. Phys. **101**, 335, 1936; Phil. Mag. **25**, 256, 1938; ZS. f. techn. Phys. **18**, 460, 1937; Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 96, 1937. — ³⁾ Vgl. P. J. Lukirsky u. N. N. Luschewa, ZS. f. techn. Phys. (russ.) **7**, 1900, 1937. An dieser Stelle wird ebenfalls über $[Sb, Cs]-Cs$ -Kathoden berichtet, die in gleicher Weise hergestellt wurden, wie wir es früher bereits beschrieben haben (vgl. Fußnote 2). — ⁴⁾ R. Fleischer u. P. Görlich, ZS. f. Phys. **94**, 597, 1935.

Im Innern der Schicht stehen genügend Elektronen zur Verfügung, die ohne äußeres Feld die Kathode nicht verlassen können. Durch den äußeren Feldeffekt werden sie der Messung zugänglich gemacht. Ferner zeigten Pjatzki und Timofeev¹⁾ an zusammengesetzten Cs-Kathoden, vermutlich des Aufbaus $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, $\text{Ag}-\text{Cs}$ und $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{S}$, $\text{Ag}-\text{Cs}$, daß sich das Maximum der Geschwindigkeitsverteilung der Photoelektronen bei Bestrahlung mit längeren Wellen zu größeren, dagegen bei Bestrahlung mit kürzeren Wellen zu kleineren Geschwindigkeiten verschiebt. Hieraus kann geschlossen werden, daß die Elektronen im ersten Falle der Oberfläche, hingegen im zweiten Falle tieferen Schichten entstammen.

Es sollte daher möglich sein, bei Überlagerung einer Durchsichtskathode über eine $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, Cs , $\text{Ag}-\text{Cs}$ -Schicht wenigstens die Elektronen größerer Geschwindigkeit, die der $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, Cs , $\text{Ag}-\text{Cs}$ -Schicht entstammen, nachzuweisen²⁾. Voraussetzung dafür ist, daß die Durchsichtskathode eine Schichtdicke hat, bei der die aus der zweiten Schicht kommenden Elektronen nicht vollständig absorbiert werden. Es ist denkbar, daß auf diesem Wege auch eine Klärung der Frage der Fremdmetalteinlagerung³⁾ möglich ist.

2. Aufbau der Versuchszellen.

Das Schema der Versuchszellen ist in Fig. 2 wiedergegeben. Auf der Silberunterlage (Ag) liegt die Cs_2O , Cs , $\text{Ag}-\text{Cs}$ -Schicht, die ihrerseits die durchsichtige $[\text{Bi}, \text{Cs}]-\text{Cs}$ - oder $[\text{Sb}, \text{Cs}]-\text{Cs}$ -Schicht trägt. Es gibt zwei Verfahren, um das erforderliche Schichtschema zu erhalten:

I. Man versieht eine Ag_2O -Schicht mit einer dünnen Bi - oder Sb -Schicht und läßt dann Cs einwirken. (Schema: $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, $\text{Ag}-\text{Cs}$ und $[\text{Bi}, \text{Cs}]-\text{Cs}$).

II. Man stellt eine $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, Cs , $\text{Ag}-\text{Cs}$ -Kathode her, versieht diese mit einer durchsichtigen Bi - oder Sb -Schicht und läßt schließlich Cs einwirken (Schema: $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, Cs , $\text{Ag}-\text{Cs}$ und $[\text{Bi}, \text{Cs}]-\text{Cs}$).

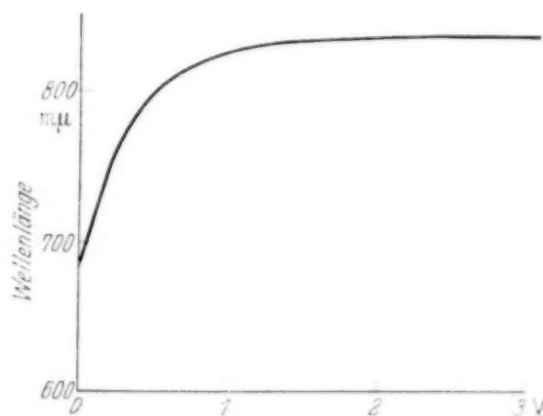


Fig. 1. Abhängigkeit des langwelligen Maximums einer $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, Cs , $\text{Ag}-\text{Cs}$ -Kathode vom angelegten Feld.

¹⁾ A. J. Pjatznitzki u. P. W. Timofeev, Phys. ZS. d. Sowjet. **9**, 187, 1936. — ²⁾ P. Görlich, Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 1938. — ³⁾ S. Asao, Physics **2**, 12, 1932; R. Sewig, ZS. f. Phys. **76**, 91, 1932; P. Görlich, ebenda **85**, 128, 1933.

Beide Verfahren sind verwendet worden. Dem zweiten Verfahren ist wohl der Vorzug zu geben. Man kann nämlich in diesem Falle durch thermische Behandlung die $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, Cs, Ag-Cs-Kathode normal empfindlich machen, während beim ersten Verfahren dieselbe thermische Behandlung zur Zerstörung des Schichtschemas durch Diffusion der Bi- oder Sb-Atome

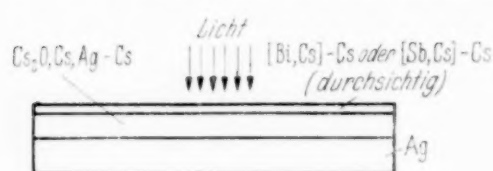


Fig. 2. Schema der Versuchszellen.

führen könnte. Bei dem zweiten Verfahren ist es außerdem möglich, Messungen der spektralen Verteilung in jedem Stadium des Versuches an der Pumpe vorzunehmen.

3. Versuchsergebnisse und ihre Deutung.

a) Zellen nach Verfahren I. In den Fig. 3 bis 5 sind die spektralen Verteilungen, die nach Verfahren I erhalten worden sind, wiedergegeben. In

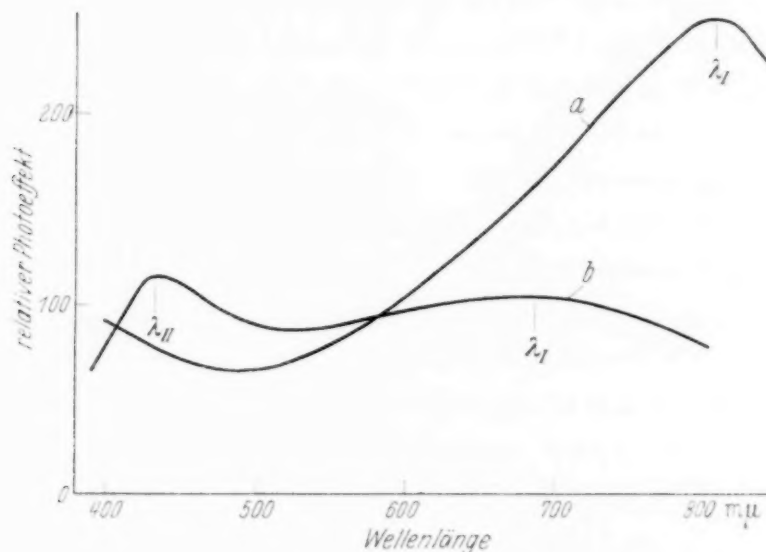


Fig. 3. Spektrale Verteilungen
a) einer $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, Cs, Ag-Cs-Kathode,
b) einer $[\text{Sb}, \text{Cs}]-\text{Cs}$ -Schicht auf $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, Ag-Cs
($[\text{Sb}, \text{Cs}]-\text{Cs}$ -Schicht durchsichtig).

Fig. 3 ist, um eine Vergleichsmöglichkeit zu haben, die spektrale Verteilung einer $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, Cs, Ag-Cs-Kathode (Kurve a) eingezeichnet worden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß das langwellige Maximum dieser Kathoden zwischen 750 und 850 μ schwanken kann¹⁾. Die Fig. 3 b und 4 beziehen sich auf $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, Ag-Cs-Kathoden mit durchsichtiger $[\text{Sb}, \text{Cs}]-\text{Cs}$ -Schicht, die Fig. 5 hingegen auf $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, Ag-Cs-Kathoden mit $[\text{Bi}, \text{Cs}]-\text{Cs}$ -Schichten.

¹⁾ Vgl. z. B. W. Kluge, ZS. f. wiss. Phot. **32**, 142, 1933; P. Görlich, Phil. Mag. **25**, 256, 1938.

In Fig. 3a ist das langwellige Maximum der $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, $\text{Ag}-\text{Cs}$ -Schicht mit λ_1 bezeichnet. λ_1 soll im folgenden immer dem langwelligen Maximum dieser Schicht zugeordnet werden.

Die Kurve 3b ($[\text{Sb}, \text{Cs}]-\text{Cs}$ auf $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, $\text{Ag}-\text{Cs}$) weist zwei langwellige Maxima auf, ein Maximum bei 430 m μ (λ_{II}) und ein nach längeren Wellen liegendes bei 690 m μ (λ_I). Nach den früheren Ergebnissen (siehe Fußnote 2, S. 374) ist nicht daran zu zweifeln, daß λ_{II} das langwellige Maximum der durchsichtigen $[\text{Sb}, \text{Cs}]-\text{Cs}$ -Schicht ist. Setzt man voraus, daß der in Fig. 2 schematisch dargestellte Schichtenaufbau erreicht worden ist, so muß das Maximum bei 690 m μ mit λ_1 bezeichnet werden, d. h. man muß dieses Maximum der Cs_2O , $\text{Ag}-\text{Cs}$ -Schicht zuordnen. Dieser Zuordnung kommt selbst dann eine große Wahrscheinlichkeit zu, wenn der vorausgesetzte schichtenmäßige Aufbau durch Diffusion der Sauerstoffatome in die Durchsichtsschicht nicht vorhanden sein sollte. Es konnte nämlich bisher nie eine Rotverschiebung des langwelligen Maximums einer Durchsichtskathode des Typus $[\text{M}, \text{M}_A]-\text{M}_A$ durch O_2 -Sensibilisierung über 620 m μ hinaus erzielt werden.

Wir können vor allem auf Grund der Untersuchungen von Asao, Sewig und Görlich (l. c.) über die Fremdmetalleinlagerung und von Kluge¹⁾ über die Lage der Maxima bei Variation des Trägermetalls, annehmen, daß die Lage des langwelligen Maximums einer Schicht des Typus $[\text{T}]-\text{M}_{A_2}\text{O}$, $\text{M}_A, \text{F}-\text{M}_A$ ²⁾ vom Alkalioxyd und von dem darin verteilten Träger- und Fremdmetall abhängt, wobei man überdies, wie es Gudden und Pohl, Fleischmann, de Boer und Kluge getan haben, das langwellige Maximum als optische Absorptionsbande adsorbierter Alkaliatome deuten kann. Es bestände daher die Möglichkeit, aus dem Auftreten des Maximums λ_1 in Fig. 3b zu schließen, daß neben einer Diffusion des Sauerstoffs auch eine Diffusion des Träger- oder Fremdmetalls (in diesem Falle des Ag) in die durchsichtige Sb-Schicht erfolgt sei. Das würde bedeuten, daß verschiedenartige Emissionszentren ($[\text{Sb}, \text{Cs}]-\text{Cs}$ - und Cs_2O , $\text{Ag}-\text{Cs}$ -Zentren, ähnlich wie bei Legierungen³⁾), in willkürlicher Verteilung nebeneinander liegen und daß sich ihre zugehörigen spektralen Verteilungen überlagern. Man erwartet dabei lediglich eine Senkung des gesamten spektralen Verlaufs (Senkung der Kurve 3a) mit einem neu hinzukommenden Maximum, welches der Durchsichtskathode entspricht; denn es können alle Geschwindigkeiten der Elektronen wegen der Wahrscheinlichkeit, daß auch Cs_2O , $\text{Ag}-\text{Cs}$ -

¹⁾ W. Kluge, ZS. f. Phys. **95**, 734, 1935. — ²⁾ T = Trägermetall, F = Fremdmetall. In den meisten Fällen ist F = T. — ³⁾ F. Hlučka, ZS. f. Phys. **84**, 367, 1933.

Zentren an der Oberfläche liegen, nach wie vor vorhanden sein. Beobachtet wird hingegen neben einer Verringerung des gesamten Photostromes eine Verschiebung von λ_1 bis 690 m μ . Wir möchten daraus schließen, daß im wesentlichen der schichtenmäßige Aufbau bestehen bleibt, und daß hauptsächlich die schnellen Elektronen die Durchsichtsschicht ohne merklichen Energieverlust durchlaufen. Es werden demnach, bedingt durch die thermische Behandlung der Schicht (die thermische Behandlung ist dem Verfahren I eigen) nur wenige Cs₂O, Ag-Cs-Zentren auf der Oberfläche und im

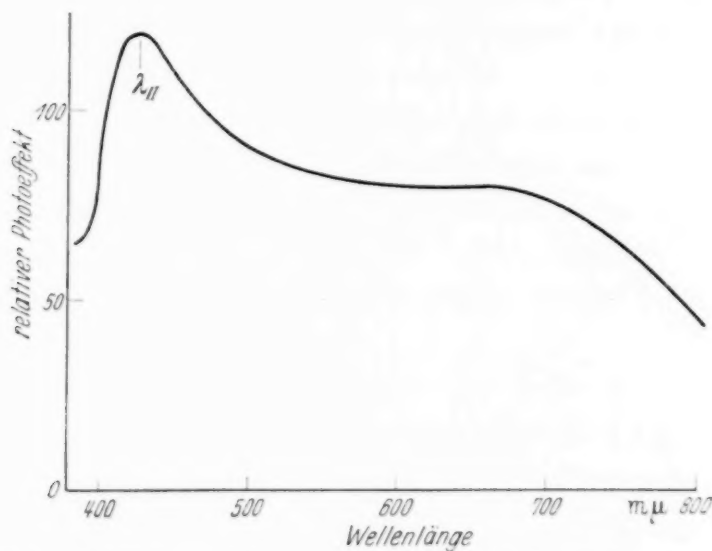


Fig. 4. Spektrale Verteilung einer durchsichtigen [Sb, Cs]-Cs-Schicht auf [Ag]-Cs₂O, Ag-Cs.

Innern der Durchsichtsschicht vorhanden sein können. Die geringe Ausbildungsschärfe des Maximums λ_1 (vgl. Fig. 3b) könnte man den Elektronen, die diesen wenigen Zentren entstammen, zuschreiben.

Die Fig. 4 widerspricht den gemachten Annahmen nicht. Das Maximum λ_{II} tritt sehr stark hervor, während die große Rotempfindlichkeit von der Cs₂O, Ag-Cs-Schicht herrührt. In diesem Falle ist wahrscheinlich eine günstigere Schichtdicke für die Durchsichtskathode vorhanden. Die Zahl der in die Durchsichtsschicht diffundierten Cs₂O, Ag-Cs-Zentren wird sicher sehr gering sein.

In Fig. 5 ist an Stelle von Sb eine durchsichtige Bi-Schicht aufgedampft worden. Kurve *a* ist bei sehr dünner, Kurve *b* bei etwas dickerer und Kurve *c* bei sehr dicker Bi-Schicht erhalten worden. Die Ergebnisse entsprechen den Erwartungen. In Kurve *a* ist λ_1 sehr stark ausgeprägt. λ_1 liegt bei etwa 790 mμ, während in Kurve *b* λ_1 bis etwa 700 mμ nach kurzen Wellen verschoben ist. Kurve *c* hingegen zeigt λ_1 nicht mehr. Hier konnte jedoch ein

doppeltes Maximum der Durchsichtsschicht, welches schon früher an sensibilisierten Durchsichtskathoden gefunden wurde¹⁾, nachgewiesen werden. Wir glauben, dafür nunmehr eine Erklärung geben zu können. Unter der Voraussetzung, daß aus der Unterlage Sauerstoff in die Durchsichtsschicht hineindiffundiert, kann man das mit λ_{III} bezeichnete Maximum den Cs_2O -Cs-Zentren der Durchsichtsschicht zuschreiben, während λ_{II} den einfachen Cs-Zentren angehört. Daraus wäre zu schließen, daß sich bei Anwesenheit verschiedenartiger lichtempfindlicher Zentren deren spektrale

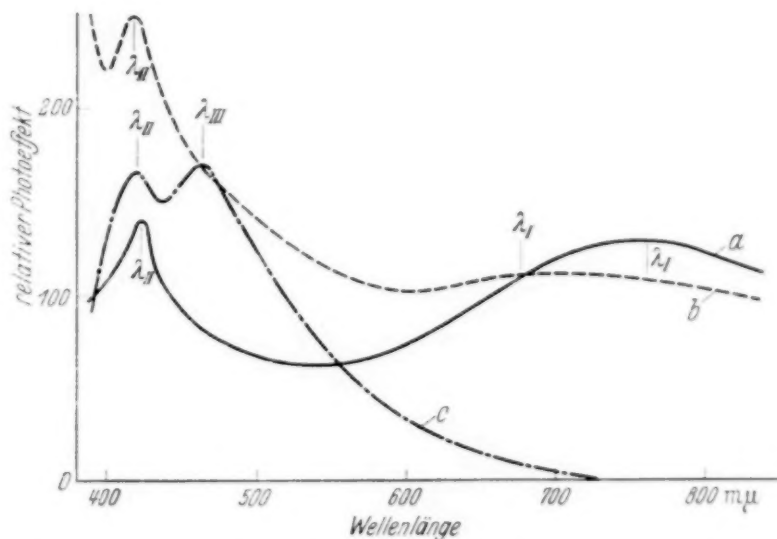


Fig. 5. Spektrale Verteilungen von durchsichtigen [Bi, Cs]-Cs-Schichten auf [Ag]- Cs_2O , Ag-Cs.

- a) [Bi, Cs]-Cs-Schicht sehr dünn, b) [Bi, Cs]-Cs-Schicht etwas stärker, c) [Bi, Cs]-Cs-Schicht sehr stark.

Verteilungen überlagern können. Welche weiteren Bedingungen noch nötig sind, um die Überlagerungen der spektralen Verteilung zu erhalten, kann man aus diesen Versuchen noch nicht erkennen.

b) *Zellen nach Verfahren II.* Die folgenden Figuren zeigen die Ergebnisse, die an Zellen nach Verfahren II erhalten worden sind. Hierbei ergibt sich der Vorteil, daß man die spektrale Verteilung der [Ag]- Cs_2O , Cs, Ag-Cs-Schicht zunächst ohne Durchsichtsschicht messen kann. Fig. 6 stellt ein Beispiel dar, wie die Lage von λ_I beeinflußt werden kann. Kurve a zeigt λ_I bei 800 mμ, in Kurve b dagegen liegt λ_I bei 640 mμ. Hier befindet sich auf der [Ag]- Cs_2O , Cs, Ag-Cs-Schicht eine dünne [Bi, Cs]-Cs-Schicht. Es ergeben sich tatsächlich dieselben Verhältnisse wie bei den Zellen nach Verfahren I. Aus der stark zurückgezogenen langwelligen Grenze darf man

¹⁾ P. Görlich, ZS. f. techn. Phys. 18, 460, 1937.

nach unserer Ansicht ebenfalls schließen, daß sich nur wenige Cs_2O , Cs, Ag-Cs-Zentren in der Durchsichtsschicht befinden, und daß die schnellen Elektronen durch die Durchsichtsschicht hindurchfliegen. Durch nachträgliche

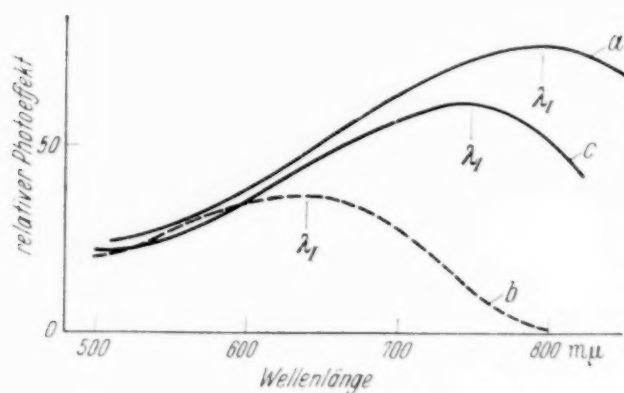


Fig. 6. Beeinflussung der Lage des langwelligen Maximums einer $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, Cs, Ag-Cs-Schicht durch Aufbringen einer durchsichtigen $[\text{Bi}, \text{Cs}]-\text{Cs}$ -Schicht.

- a) $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, Cs, Ag-Cs.
- b) $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, Cs, Ag-Cs, mit durchsichtiger $[\text{Bi}, \text{Cs}]-\text{Cs}$ -Schicht.
- c) dieselbe Schicht (Kurve b), thermisch behandelt.

thermische Behandlung der gesamten Kathode gelingt es, λ_I wieder nach längeren Wellen, bis 745 mμ, zu verschieben.

Fig. 7 zeigt den Fall einer dicken $[\text{Bi}, \text{Cs}]-\text{Cs}$ -Schicht auf $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, Cs, Ag-Cs. Kurve a gilt für $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, Cs, Ag-Cs, Kurve b hingegen

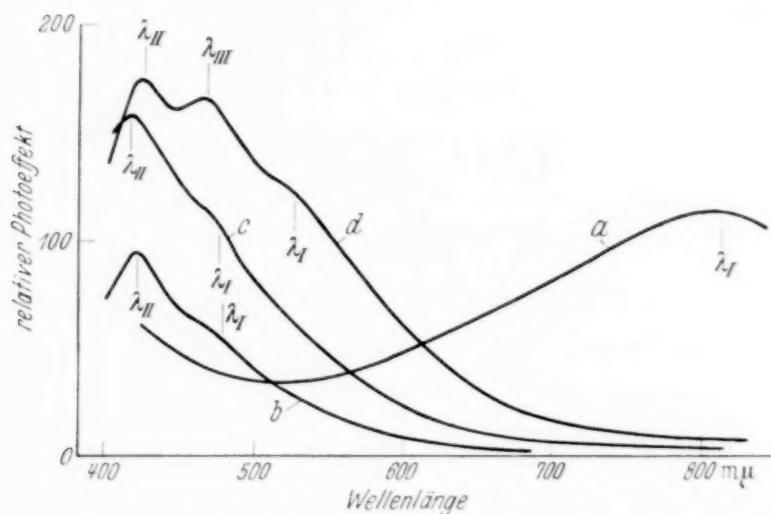


Fig. 7. Dicke, jedoch noch durchsichtige $[\text{Bi}, \text{Cs}]-\text{Cs}$ -Schicht auf $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, Cs, Ag-Cs.

- a) $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, Cs, Ag-Cs, b) $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, Cs, Ag-Cs, mit Bi-Schicht.
- c) $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, Cs, Ag-Cs, mit $[\text{Bi}, \text{Cs}]-\text{Cs}$ -Schicht, d) thermisch behandelt.

für $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}$, Cs, Ag-Cs mit starker, jedoch noch durchsichtiger Bi-Schicht ohne nochmalige Einwirkung von Cs. Das Auftreten von λ_{II} bei 420 mμ zeigt, daß während des Aufdampfens des Bi sofort Cs aus der Unterschicht in die Bi-Schicht diffundiert. Die Messung der spektralen Verteilung geschah unmittelbar nach dem Aufdampfen. Bei 470 mμ zeigt sich sehr

schwach die Ausbildung eines Maximums, welches wir mit λ_1 bezeichnen wollen. Wir vermuten also, daß es sich hierbei um Elektronen aus der $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}, \text{Cs}, \text{Ag}-\text{Cs}$ -Schicht handelt. Auf diese Schicht wurde dann zusätzlich Cs aufgedampft, um eine Steigerung der Empfindlichkeit der Durchsichtsschicht zu erhalten. λ_{II} stieg darauf, wie erwartet werden konnte, stark an, λ_1 erschien an gleicher Stelle wieder (vgl. Kurve *c*). Kurve *d* wurde durch darauffolgende thermische Behandlung erhalten. λ_{II} lag an gleicher Stelle, während λ_1 bis zu 520 m μ wanderte, woraus zu schließen ist, daß Cs, welches beim Aufdampfen als Überschuß in der Durchsichtsschicht eingelagert war, der $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}, \text{Cs}, \text{Ag}-\text{Cs}$ -Schicht wieder zugeführt wurde.

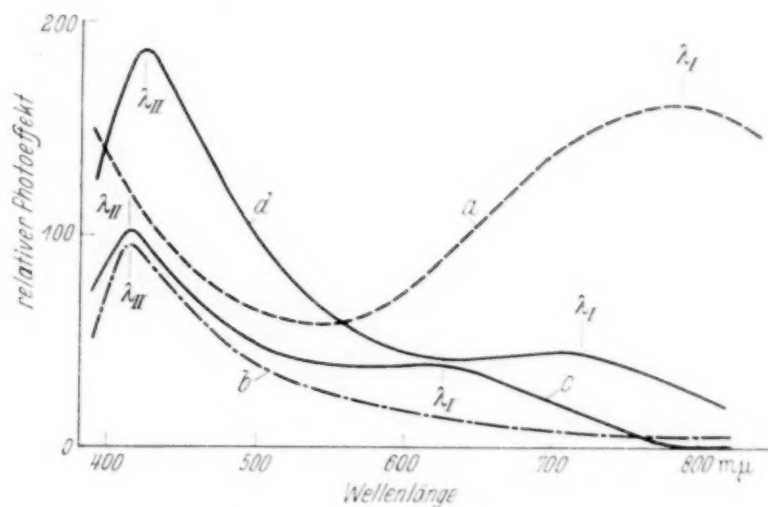


Fig. 8. Dünne, durchsichtige $[\text{Sb}, \text{Cs}]-\text{Cs}$ -Schicht auf $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}, \text{Cs}, \text{Ag}-\text{Cs}$. Kurven *a* bis *d* wie in Fig. 7, jedoch Bi ersetzt durch Sb.

Gleichzeitig zeigte sich ein Maximum λ_{III} , ein Zeichen dafür, daß bei der thermischen Behandlung Sauerstoff in die Durchsichtsschicht diffundiert sein muß.

Besonders deutlich treten die Verhältnisse bei Betrachtung der Fig. 8 zutage. Kurve *a* zeigt zunächst wieder λ_1 bei 790 m μ . Durch Aufdampfen von Sb (Kurve *b*) erhält man die spektrale Verteilung einer Durchsichtsschicht, wobei Cs in die Sb-Schicht diffundiert sein muß. Dadurch tritt ein Mangel an Cs in der Unterlagenschicht ein. Da obendrein die Sb-Schicht verhältnismäßig dick war, ist λ_1 vollkommen unterdrückt. λ_1 erscheint jedoch sofort (vgl. Kurve *c*, λ_1 bei 625 m μ), wenn zusätzlich Cs aufgedampft wird. Die aus der $[\text{Ag}]-\text{Cs}_2\text{O}, \text{Cs}, \text{Ag}-\text{Cs}$ -Schicht stammenden Elektronen können demnach nur bei bestimmter Gitteranordnung der Durchsichtsschicht diese durchsetzen. Im ersten Fall (Kurve *b*) werden die Elektronen merklich absorbiert. Wenn man nun die gesamte Schicht einer thermischen

Behandlung unterwirft, wandert λ_I nach längeren Wellen (Kurve *d*, λ_I bei 710 m μ) und gleichzeitig hebt sich λ_{II} um ein Vielfaches über seinen ursprünglichen Betrag. Offenbar wird durch überschüssiges Cs in der Durchsichtsschicht der Cs-Mangel in der Unterlageschicht wieder ausgeglichen und eine günstigere Gitteranordnung der Durchsichtsschicht erreicht.

Die Kurven der Fig. 9 sagen dasselbe aus. Hier tritt wiederum das Maximum λ_{III} , welches wir den Cs_2O -Cs-Zentren der [Sb, Cs]-Cs-Schicht zuordneten, in Erscheinung.

Wir haben, um zu prüfen, ob mit einer Diffusion von Cs-Atomen in so starkem Maße, daß beim Aufdampfen von Sb auf eine [Ag]- Cs_2O , Cs, Ag-Cs-Schicht eine Durchsichtsschicht mit Blauempfindlichkeit entsteht, zu rechnen

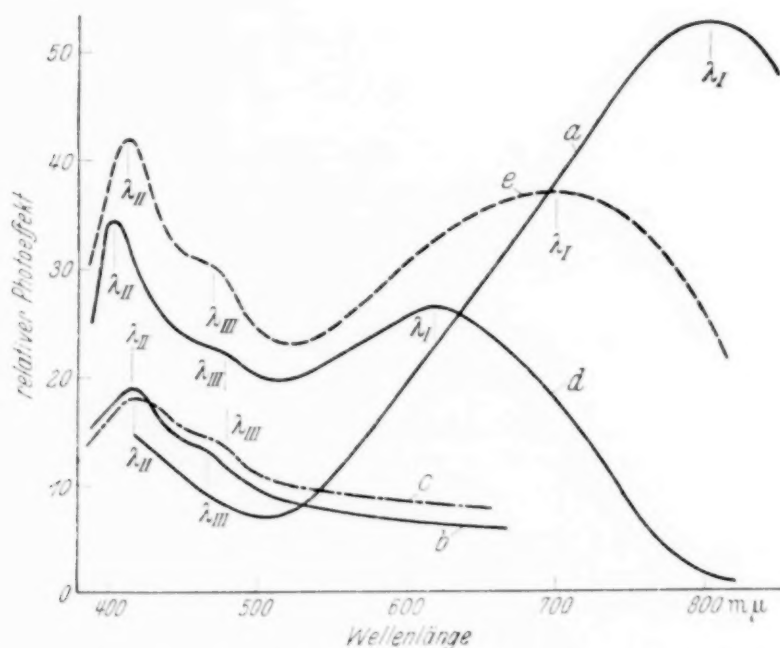


Fig. 9. Dünne, durchsichtige [Sb, Cs]-Cs-Schicht auf [Ag]- Cs_2O , Cs, Ag-Cs.

- a) [Ag]- Cs_2O , Cs, Ag-Cs, b) [Ag]- Cs_2O , Cs, Ag-Cs, mit Sb-Schicht,
c) [Ag]- Cs_2O , Cs, Ag-Cs, mit Sb-Schicht nach 2 Std., d) [Ag]- Cs_2O ,
Cs, Ag-Cs mit [Sb, Cs]-Cs, e) thermisch behandelt.

ist, die zeitliche Änderung der spektralen Verteilung einer [Ag]- Cs_2O , Cs, Ag-Cs-Schicht mit überlagerter starker Sb-Schicht verfolgt. Fig. 10 zeigt das Ergebnis. Kurve *b* ist sogleich nach dem Aufbringen der Sb-Schicht gemessen worden. λ_{II} liegt bei 390 m μ . Die Elektronen sollten demnach in der Hauptsache tieferen Schichten entstammen. Nach 2 Stunden ist λ_{II} nach längeren Wellen gewandert (Kurve *c*, λ_{II} bei 405 m μ). Außerdem ist die Empfindlichkeit stark angestiegen. Mit einer Diffusion von Cs muß daher gerechnet werden.

Wir deuten also die Ergebnisse in der Weise, daß die Elektronen der Unterlage-schicht durch dünne $[M, M_A]$ -Schichten¹⁾ hindurchgehen können. In diesem Zusammenhange interessieren auch die Ergebnisse von Katz²⁾ beim Durchgang langsamer Elektronen durch Metallfolien. Aus unseren Ergebnissen schließen wir, daß ein Durchgang der Elektronen nur dann stattfindet, wenn eine für den Durchgang günstige Gitteranordnung der

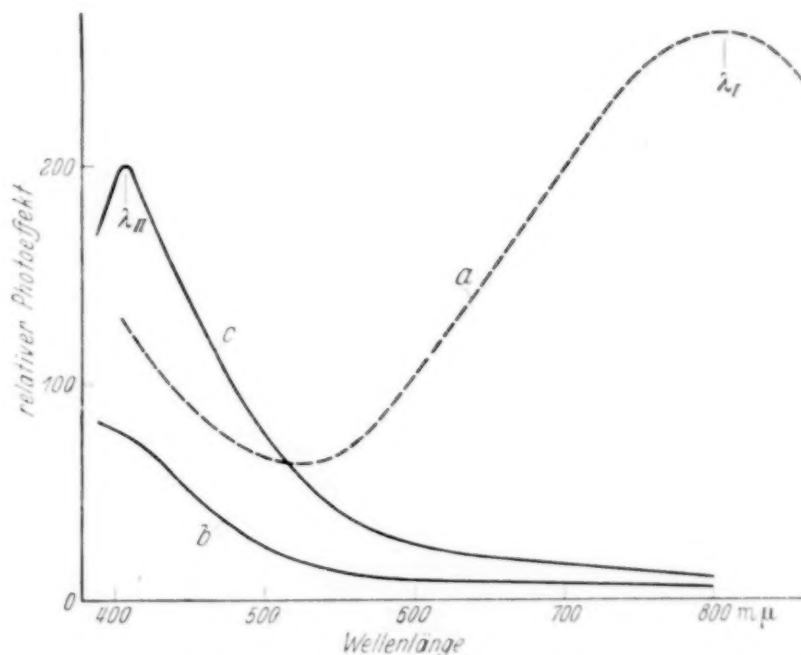


Fig. 10. Dicke, jedoch noch durchsichtige Sb-Schicht auf $[Ag]-Cs_2O$, Cs, Ag-Cs.

a) $[Ag]-Cs_2O$, Cs, Ag-Cs, b) $[Ag]-Cs_2O$, Cs, Ag-Cs, mit Sb-Schicht,
c) dieselbe Schicht nach 2 Std.

$[M, M_A]-M_A$ -Schicht vorhanden ist oder wenn die Leitfähigkeit, die im Falle der $[M, M_A]-M_A$ -Schichten lichtelektrisch erreicht wird, genügend groß ist.

Nach Fowler³⁾ und Olpin⁴⁾ soll der selektive lichtelektrische Effekt an Kathoden mit Zwischenschichten auf eine selektive Durchlässigkeit der Zwischenschicht für Leitungselektronen zurückzuführen sein. Die Zwischenschicht bildet Potentialberge und -mulden und ist hauptsächlich für diejenigen Elektronen durchlässig, deren Wellenlänge mit der im Zwischengitter möglichen stehenden Welle übereinstimmt. Mit diesen Annahmen ist der selektive lichtelektrische Effekt sicher nicht zu erklären⁵⁾. De Boer macht jedoch darauf aufmerksam, daß bei dicken Schichten eine spektrale Ab-

¹⁾ M = Metall geringer Leitfähigkeit, M_A = Alkalimetall. — ²⁾ H. Katz, ZS. f. techn. Phys. **18**, 555, 1937. — ³⁾ R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **128**, 123, 1930. — ⁴⁾ A. R. Olpin, Phys. Rev. **38**, 1745, 1931. — ⁵⁾ Vgl. J. H. de Boer, l. c., S. 168ff.

hängigkeit der Elektronendurchlässigkeit von Einfluß sein könnte. Das spektrale Verhalten solcher Schichten kann also durch das spektrale Verhalten der lichtelektrischen Leitfähigkeit der Zwischenschicht mitbestimmt sein. Man erwartet aus der Theorie, daß sich das spektrale Maximum nach kürzeren Wellen verschiebt, wenn die Gitterkonstante des Zwischengitters kleiner wird. Die Untersuchungen von Kluge und Uhlmann an Lithiumhydrid- und Lithiumdeuteridschichten stehen mit diesen Vorstellungen im Einklang¹⁾. Wir glauben, auch in unseren Versuchen eine Bestätigung dieser Annahme zu sehen. Die Zwischenschicht ist in unserem Falle die [M, Cs]-Schicht und die selektiv durchgelassenen Elektronen entstammen der [Ag]-Cs₂O, Cs, Ag-Cs-Unterlage. Die thermische Behandlung der [Ag]-Cs₂O, Cs, Ag-Cs + [M, Cs]-Cs-Kathode ergab eine Verschiebung von λ_1 nach längeren Wellen. Mit der thermischen Behandlung kann eine Auflockerung des [M, Cs]-Gitters und eine Vergrößerung der Gitterkonstanten verbunden sein. Auch beim Aufdampfen der dünnen Bi- oder Sb-Schicht auf [Ag]-Cs₂O, Cs, Ag-Cs ergeben sich ähnliche Resultate. Obwohl sofort Cs-Atome in die dünne Schicht wandern, erscheint λ_1 bei sehr kurzen Wellen. Erst wenn genügend Cs zusätzlich aufgebracht wird, wandert λ_1 nach längeren Wellen. Es ist wahrscheinlich, daß mit dem Aufdampfen des Cs wegen seines großen Atomvolumens eine Vergrößerung der Gitterkonstanten der Zwischenschicht eintritt. Es scheint daher auch für die zusammengesetzten Kathoden der hier beschriebenen Art eine ähnliche Beziehung zu gelten, wie sie von Mollwo zwischen den Frequenzen der Maxima der Absorptionsbande verfärbter Alkalihalogenide und den Gitterkonstanten gefunden wurde, nämlich $\nu \cdot d^2 = \text{const.}$ Eine quantitative Nachprüfung müßte an Kathoden durchgeführt werden, bei denen die Gitterkonstanten der überlagerten Schichten bekannt sind²⁾.

Auch über den Emissionsmechanismus der [Ag]-Cs₂O, Cs, Ag-Cs-Kathoden lassen die Ergebnisse Schlüsse zu. Es ist früher schon darauf hingewiesen worden³⁾, daß dicke Cs₂O-Schichten mit eingelagertem Cs- und Fremdatomen größere Photoströme liefern als monoatomare Cs-Schichten auf einer mit Zwischenschicht versehenen Trägerschicht. Im letzten Falle stellt man sich vor⁴⁾, daß die an der Oberfläche adsorbierten Cs-Atome eine Dipolschicht mit der positiven Belegung nach außen bilden. Die optimale

¹⁾ W. Kluge u. W. Uhlmann, ZS. f. techn. Phys. **17**, 431, 1936. —

²⁾ Vgl. z. B. E. Zintl u. A. Harder, ZS. f. phys. Chem. (B) **16**, 206, 1932 (Gitterstruktur von KBi₂). — ³⁾ Vgl. z. B. P. Görlich, ZS. f. Phys. **85**,

128, 1933. — ⁴⁾ Zus. Darst. R. Suhrmann, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **13**, 153, 1934.

Bedeckung sollte nach den Versuchen bei etwa monoatomarer Bedeckung vorhanden sein ($\Theta = 0,67$). In diesem günstigsten Fall ist mit einer Verringerung der Austrittsarbeit und einer Steigerung der gesamten spektralen Verteilung zu rechnen. Ohne Zweifel sind bei den erstgenannten dicken Oxydschichten ebenfalls Dipole an der Oberfläche vorhanden. Die adsorbierten Cs-Atome können durch Licht ionisiert werden¹⁾. Im Innern des Oxydgitters sind weitere Cs-Atome eingebaut, die als Emissionszentren wirken können. Nur die zufällig an der Oberfläche liegenden, polarisierten Cs-Atome vermögen zur Herabsetzung der Austrittsarbeit einen Beitrag zu leisten. Wir stellen uns demnach vor, daß im Oxydgitter ein innerer Photoeffekt auftritt und die lokalen Oberflächendipole den Elektronenausritt erleichtern.

In diesem Zusammenhang sei noch darauf hingewiesen, daß es inzwischen gelungen ist, auch durchsichtige Schichten des Cs_2O -Typus herzustellen, deren Empfindlichkeiten nur wenig unter den Empfindlichkeiten der kompakten Kathoden liegen. Die Belichtung der durchsichtigen Cs_2O , Cs, Ag-Cs-Schichten kann von beiden Seiten, wie im Falle der durchsichtigen $[\text{M}, \text{M}_\text{A}]$ - M_A -Schichten²⁾ gleiche Empfindlichkeiten ergeben. Auch dieser experimentelle Befund scheint uns zu bestätigen, daß die Schicht als Cs_2O -Gitter mit Störzentren, in dem ein innerer Photoeffekt auftritt, aufzufassen ist. Eine weitere Stütze dieser Vorstellung glauben wir auch darin zu sehen, daß sich an solchen Oxydschichten ein Vorderwandeffekt, der dem äußeren Effekt überlagert werden kann, erzielen läßt³⁾. Vielleicht geben elektronenoptische Abbildungen solcher Kathoden näheren Aufschluß⁴⁾.

Bei Anwesenheit eines Fremdmetalls (z. B. Ag) glauben wir, daß das Fremdmetall an der Bildung der Zentren Anteil hat und eine Auflockerung des Gitters bewirkt. Es scheint danach so zu sein, daß nur dann, wenn nicht genügend Alkaliatome die ungehinderte Nachlieferung der Elektronen durch das Gitter besorgen, daß Fremdmetall zusätzlich diese Rolle in denjenigen Teilen des Gitters, in denen eingebaute Alkaliatome fehlen, übernehmen kann. Für die aus tieferen Schichten stammenden Elektronen bedeutet die Gitterauflockerung durch das Fremdmetall eine Vergrößerung der Gitterkonstanten. Vielleicht kann man auf diese Weise die geringe Rotverschiebung des langwelligen Maximums bei Kathoden mit Fremdmetalleinlagerung verstehen⁵⁾.

¹⁾ J. H. de Boer, l. c., vgl. insbes. S. 250ff. — ²⁾ P. Görlich, ZS. f. Phys. **101**, 335, 1936. — ³⁾ P. Görlich, Naturwissensch. **22**, 11, 1934. — ⁴⁾ Vgl. W. Schaffernicht, Jahrb. d. Forsch.-Inst. d. AEG. **4**, 46, 1936; Y. Moriya, Electrotechn. Journ. Tokyo **1**, 65, 118, 1937. — ⁵⁾ Vgl. J. H. de Boer, l. c. S. 261.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß es möglich erscheint, durch Nebeneinanderlagern verschiedenartiger lichtempfindlicher Zentren bzw. durch Übereinanderlagern von Schichten verschiedener spektraler Verteilungen eine spektrale Verteilung zu erhalten, die einer Wunschkurve, z. B. der Augenempfindlichkeitskurve, nahe kommt.

4. Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß bei Auftragen lichtempfindlicher durchsichtiger Schichten auf $[\text{Ag}]\text{-Cs}_2\text{O}$, Cs, Ag-Cs-Schichten die Elektronen der Unterlageschicht durch die spektrale Verteilung nachweisbar sind.

Der schichtenmäßige Aufbau Unterlageschicht — Durchsichtsschicht bleibt im wesentlichen bestehen. Vermutlich bilden sich in der Durchsichtsschicht durch Diffusion nur wenige lichtempfindliche Zentren des Unterlagetypus.

Für wertvolle Hilfe bei der Herstellung der Versuchszellen und bei den Messungen habe ich den Herren W. Lang und A. Hebenstreit zu danken.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.)

Über die Triplet-Triplettstörungen in Bandenspektren.

Von **I. Kovács** in Budapest.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. März 1938.)

Es wird gezeigt, daß mit Hilfe einer geeigneten Transformation des Determinantenproduktes, in welches die neungradige Sekulärdeterminante der ${}^3\Sigma \longleftrightarrow {}^3\Pi$ -Störung zerfällt, sich die Möglichkeit einer expliziten Berechnung der gestörten Terme ergibt.

Die grundlegenden Abhandlungen über die Störungen der Molekülzustände stammen von Kronig¹⁾; Ittmann²⁾ behandelte den Dublett-Dublettfall und der vorhergehende Artikel von Budó und Kovács befaßt sich mit der formelmäßigen Behandlung der Singulett-Triplettstörungen. Das Problem der ${}^3\Sigma \longleftrightarrow {}^3\Pi$ -Störung läßt sich ebenfalls leicht behandeln, wenn man die Glieder, die bei der Separation der Wellengleichung der zweiatomigen Moleküle vernachlässigt wurden, durch die Störungsrechnung in Betracht zieht. Die Sekulärdeterminante der Triplet-Triplettstörung, die eigentlich von neuntem Grade ist, vereinfacht sich wegen der entgegengesetzten Symmetrie der Eigenfunktionen der einzelnen Komponenten von ${}^3\Pi$ - und ${}^3\Sigma$ -Termen in Produkte nach dem Schema:

$$\left. \begin{array}{l}
 {}^3\Pi_2 \left| \begin{array}{cc|cc} W_1^0 - W & H_{12}^0 & 0 & H_{17}^0 \\ H_{21}^0 & W_2^0 - W & H_{23}^0 & H_{27}^0 \\ 0 & H_{32}^0 & W_3^0 - W & H_{37}^0 \end{array} \right. \\
 {}^3\Pi_1 \left| \begin{array}{cc|cc} H_{21}^0 & W_2^0 - W & H_{23}^0 & H_{27}^0 \\ 0 & H_{32}^0 & W_3^0 - W & H_{37}^0 \end{array} \right. \\
 {}^3\Pi_0 \left| \begin{array}{cc|cc} H_{21}^0 & W_2^0 - W & H_{23}^0 & H_{27}^0 \\ 0 & H_{32}^0 & W_3^0 - W & H_{37}^0 \end{array} \right. \\
 {}^3\Sigma_1 \left| \begin{array}{cc|cc} H_{71}^0 & H_{72}^0 & H_{73}^0 & W_7^0 - W \\ 0 & H_{92}^0 & H_{93}^0 & H_{97}^0 \end{array} \right. \\
 {}^3\Sigma_0 \left| \begin{array}{cc|cc} H_{71}^0 & H_{72}^0 & H_{73}^0 & W_7^0 - W \\ 0 & H_{92}^0 & H_{93}^0 & H_{97}^0 \end{array} \right. \\
 {}^3\Pi_2 \left| \begin{array}{cc|cc} W_4^0 - W & H_{45}^0 & 0 & H_{48}^0 \\ H_{54}^0 & W_5^0 - W & H_{56}^0 & H_{58}^0 \\ 0 & H_{65}^0 & W_6^0 - W & H_{68}^0 \end{array} \right. \\
 {}^3\Pi_1 \left| \begin{array}{cc|cc} H_{54}^0 & W_5^0 - W & H_{56}^0 & H_{58}^0 \\ 0 & H_{65}^0 & W_6^0 - W & H_{68}^0 \end{array} \right. \\
 {}^3\Pi_0 \left| \begin{array}{cc|cc} H_{54}^0 & W_5^0 - W & H_{56}^0 & H_{58}^0 \\ 0 & H_{65}^0 & W_6^0 - W & H_{68}^0 \end{array} \right. \\
 {}^3\Sigma_1 \left| \begin{array}{cc|cc} H_{84}^0 & H_{85}^0 & H_{86}^0 & W_8^0 - W \\ 0 & H_{95}^0 & H_{96}^0 & H_{98}^0 \end{array} \right. \\
 {}^3\Sigma_0 \left| \begin{array}{cc|cc} H_{84}^0 & H_{85}^0 & H_{86}^0 & W_8^0 - W \\ 0 & H_{95}^0 & H_{96}^0 & H_{98}^0 \end{array} \right.
 \end{array} \right\} (1)$$

¹⁾ R. de Kronig, ZS. f. Phys. **50**, 347, 1928. — ²⁾ G. P. Ittmann, ZS. f. Phys. **71**, 616, 1931.

Wenn man die Terme in dem Hundschen Kopplungsfall a) als ungestört annimmt, sind die störungsfreien Termwerte (die W^0) und die Matrixelemente (die H^0) nach Van Vleck¹⁾ bzw. Hebb²⁾ folgendermaßen anzusetzen:

$$\left. \begin{aligned} W_1^0 &= W_4^0 = B_H[J(J+1) - 3] + A_H, \\ W_3^0 &= W_6^0 = B_H[J(J+1) + 1] - A_H, \\ W_2^0 &= W_5^0 = B_H[J(J+1) + 1], \end{aligned} \right\} \quad {}^3H \text{ im Fall a);}$$

$$\left. \begin{aligned} W_7^0 &= W_8^0 = h r(H; \Sigma) + B_\Sigma J(J+1) + 2\varepsilon, \\ W_9^0 &= h r(H; \Sigma) + B_\Sigma[J(J+1) + 2] - 4\varepsilon \end{aligned} \right\} \quad {}^3\Sigma \text{ im Fall a);}$$

$$H_{12}^0 = H_{45}^0 = B_H[2J(J+1) - 4]^{1/2};$$

$$H_{23}^0 = H_{56}^0 = B_H[2J(J+1)]^{1/2};$$

$$H_{17}^0 = H_{48}^0 = 2\eta[J(J+1) - 2]^{1/2};$$

$$H_{27}^0 = H_{58}^0 = 2^{1/2}[\xi + 2\eta];$$

$$H_{37}^0 = -(-1)^\Sigma 2\eta[J(J+1)]^{1/2}; \quad H_{68}^0 = (-1)^\Sigma 2\eta[J(J+1)]^{1/2};$$

$$H_{29}^0 = [1 - (-1)^\Sigma] \eta[2J(J+1)]^{1/2}; \quad H_{59}^0 = [-1 - (-1)^\Sigma] \eta[2J(J+1)]^{1/2};$$

$$H_{39}^0 = [1 - (-1)^\Sigma][\xi + 2\eta]; \quad H_{69}^0 = [-1 - (-1)^\Sigma][\xi + 2\eta];$$

$$H_{79}^0 = [1 - (-1)^\Sigma] B_\Sigma[J(J+1)]^{1/2}; \quad H_{89}^0 = [-1 - (-1)^\Sigma] B_\Sigma[J(J+1)]^{1/2};$$

$$H_{ik}^0 = H_{ki}^{0*}.$$

Der in diesen Formeln vorkommende Exponent Σ ist gleich 0 oder 1, je nachdem man es mit einem ${}^3\Sigma^+$ oder ${}^3\Sigma^-$ zu tun hat; in dieser Weise geht entweder die eine oder die andere fünfreihige Determinante in eine vierreihige über. Die Konstanten ξ und η sind von J unabhängig und ε ist gleich der bekannten Kramersschen Konstante³⁾ der Spin-Spinwechselwirkung.

Es läßt sich zeigen, daß, wenn man sich hinsichtlich der Werte der gestörten Terme mit einer ersten Näherung begnügt, dieselbe durch verhältnismäßig einfache Formeln darstellbar ist. Um dies zu beweisen, transformieren wir die Komponenten von (1) — dabei beschränken wir uns z. B. auf den ${}^3\Sigma^+$ -Fall — unter Anwendung der Transformationsdeterminante:

$$\begin{vmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & 0 \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} S_{44} & S_{45} & S_{46} & 0 & 0 \\ S_{54} & S_{55} & S_{56} & 0 & 0 \\ S_{64} & S_{65} & S_{66} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{88} & S_{89} \\ 0 & 0 & 0 & S_{98} & S_{99} \end{vmatrix}.$$

¹⁾ J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **33**, 467, 1929. — ²⁾ M. H. Hebb, ebenda **49**, 610, 1936. — ³⁾ H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **53**, 422, 1929.

Hier haben die S_{ik} die Eigenschaft, die punktierten Teildeterminanten von (1) in Diagonalf orm zu transformieren. Explizit aus drücke für die S_{ik} , die sich auf den 3H -Anteil von (1) beziehen, sind in erster Näherung von Budó¹⁾ gegeben worden:

$$S_{11} = S_{44} = \frac{\sqrt{J(J+1)}[u_1 + (Y-2)]}{2\sqrt{C_1(J)}}; \quad S_{12} = S_{45} = \frac{\sqrt{2[J^2-1]}}{\sqrt{C_1(J)}};$$

$$S_{13} = S_{46} = \frac{\sqrt{(J-1)(J+2)}[u_1 - (Y-2)]}{2\sqrt{C_1(J)}};$$

$$S_{21} = S_{54} = \frac{\sqrt{2J(J+1)}}{\sqrt{C_2(J)}}; \quad S_{22} = S_{55} = \frac{Y-2}{\sqrt{C_2(Y)}};$$

$$S_{23} = S_{56} = \frac{\sqrt{2(J-1)(J+2)}}{\sqrt{C_2(J)}};$$

$$S_{31} = S_{64} = \frac{\sqrt{J(J+1)}[u_3 - (Y-2)]}{2\sqrt{C_3(J)}}; \quad S_{32} = S_{65} = \frac{\sqrt{2J(J+2)}}{\sqrt{C_3(J)}};$$

$$S_{33} = S_{66} = \frac{\sqrt{(J-1)(J+2)}[u_3 + (Y-2)]}{2\sqrt{C_3(J)}}.$$

Hinsichtlich des ${}^3\Sigma$ -Anteiles von (1) sind folgende Formeln hier berechnet worden:

$$S_{88} = S_{99} = \sqrt{\frac{1}{2} \left[1 + \sqrt{1 - \frac{4B_\Sigma^2 J(J+1)}{A_{89}^{\prime 2}}} \right]};$$

$$S_{89} = -S_{98} = \sqrt{\frac{1}{2} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{4B_\Sigma^2 J(J+1)}{A_{89}^{\prime 2}}} \right]}.$$

Die Abkürzungen stehen für die Ausdrücke:

$$C_1(J) = J(J+1)Y(Y-4) + 2(2J+1)(J-1)J(J+1),$$

$$C_2(J) = Y(Y-4) + 4J(J+1),$$

$$C_3(J) = (J-1)(J+2)Y(Y-4) + 2(2J+1)J(J+1)(J+2),$$

$$u_1 = [Y(Y-4) + 4J^2]^{1/2}; \quad u_3 = [Y(Y-4) + 4(J+1)^2]^{1/2},$$

$$Y = \frac{A_H}{B_H}$$

und

$$A_{89}' = \sqrt{B_\Sigma^2(2J+1)^2 + 9\varepsilon^2 - 6\varepsilon B_\Sigma}.$$

¹⁾ A. Budó, ZS. f. Phys. **105**, 584, 1937.

Als Ergebnis der Transformation ergibt sich aus (1) für den $^3\Sigma^+$ -Fall:

$$\begin{vmatrix} W'_1 - W & 0 & 0 & H'_{17} \\ 0 & W'_2 - W & 0 & H'_{27} \\ 0 & 0 & W'_3 - W & H'_{37} \\ H'_{71} & H'_{72} & H'_{73} & W'_7 - W \end{vmatrix} \begin{vmatrix} W'_4 - W & 0 & 0 & H'_{48} & H'_{49} \\ 0 & W'_5 - W & 0 & H'_{58} & H'_{59} \\ 0 & 0 & W'_6 - W & H'_{68} & H'_{69} \\ H'_{84} & H'_{85} & H'_{86} & W'_8 - W & 0 \\ H'_{94} & H'_{95} & H'_{96} & 0 & W'_9 - W \end{vmatrix}.$$

Die Größen $W'_1 = W'_4$, $W'_2 = W'_5$, $W'_3 = W'_6$ sind identisch mit den von Budó gegebenen Formeln der 3H -Terme im Hundschen $a - b$ -Zwischenfall¹⁾.

Die Größen W'_7 , W'_8 , W'_9 sind dagegen dieselben, die von Schlapp für den allgemeinen Fall der $^3\Sigma$ -Terme abgeleitet wurden²⁾.

Die Matrixelemente H'_{17} , H'_{27} und H'_{37} genügen den Formeln:

$$H'_{17} = S_{11} H_{17}^0 + S_{12} H_{27}^0 + S_{13} H_{37}^0,$$

$$H'_{27} = S_{21} H_{17}^0 + S_{22} H_{27}^0 + S_{23} H_{37}^0,$$

$$H'_{37} = S_{31} H_{17}^0 + S_{32} H_{27}^0 + S_{33} H_{37}^0.$$

Ganz ähnlich haben wir für den fünfteiligen Ausdruck die Beziehungen:

$$H'_{48} = S_{88} [S_{44} H_{48}^0 + S_{45} H_{58}^0 + S_{46} H_{68}^0] + S_{89} [S_{45} H_{59}^0 + S_{46} H_{69}^0],$$

$$H'_{58} = S_{88} [S_{54} H_{48}^0 + S_{55} H_{58}^0 + S_{56} H_{68}^0] + S_{89} [S_{55} H_{59}^0 + S_{56} H_{69}^0],$$

$$H'_{68} = S_{88} [S_{64} H_{48}^0 + S_{65} H_{58}^0 + S_{66} H_{68}^0] + S_{89} [S_{65} H_{59}^0 + S_{66} H_{69}^0];$$

$$H'_{49} = S_{98} [S_{44} H_{48}^0 + S_{45} H_{58}^0 + S_{46} H_{68}^0] + S_{99} [S_{45} H_{59}^0 + S_{46} H_{69}^0],$$

$$H'_{59} = S_{98} [S_{54} H_{48}^0 + S_{55} H_{58}^0 + S_{56} H_{68}^0] + S_{99} [S_{55} H_{59}^0 + S_{56} H_{69}^0],$$

$$H'_{69} = S_{98} [S_{64} H_{48}^0 + S_{65} H_{58}^0 + S_{66} H_{68}^0] + S_{99} [S_{65} H_{59}^0 + S_{66} H_{69}^0];$$

$$H'_{ik} = H_{ki}^*.$$

¹⁾ A. Budó, ZS. f. Phys. **96**, 219, 1935 gibt folgende Ausdrücke an:

$$W'_1 = W'_4 = B_H \left[J(J+1) + [y_1 + 4J(J+1)]^{1/2} - \frac{2y_2 - 2J(J+1)}{3y_1 + 4J(J+1)} \right],$$

$$W'_2 = W'_5 = B_H \left[J(J+1) + \frac{4y_2 - 2J(J+1)}{3y_1 + 4J(J+1)} \right],$$

$$W'_3 = W'_6 = B_H \left[J(J+1) - [y_1 + 4J(J+1)]^{1/2} - \frac{2y_2 - 2J(J+1)}{3y_1 + 4J(J+1)} \right],$$

wo

$$y_1 = Y(Y-4) + \frac{4}{3}, \quad y_2 = Y(Y-1) - \frac{4}{9}.$$

²⁾ R. Schlapp, Phys. Rev. **39**, 806, 1932:

$$W'_7 = W'_7^0 = h r(H; \Sigma) + B_{\Sigma} J(J+1) + 2\varepsilon,$$

$$\begin{aligned} W'_8 &= h r(H; \Sigma) + B_{\Sigma} [J(J+1) + 1] - \varepsilon \mp \sqrt{B_{\Sigma}^2 (2J+1)^2 + 9\varepsilon^2 - 6\varepsilon B_{\Sigma}}, \\ W'_9 & \end{aligned}$$

Es läßt sich zeigen, daß an der Überkreuzungsstelle der W'_i - und W'_k -Zustände die Einflüsse aller Matrixelemente außer den von H'_{ik} in erster Näherung vernachlässigbar sind, wodurch die gesuchten einfachen Ausdrücke für die gestörten Termwerte sich folgendermaßen angeben lassen:

$$\frac{W''_i}{W''_k} = \frac{W'_k + W'_i}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{W'_k - W'_i}{2}\right)^2 + |H'_{ik}|^2}, \quad (2)$$

wo $i = 1, 2, 3$ bzw. $4, 5, 6$, $k = 7$ bzw. $8, 9$ zu setzen ist.

Das ${}^3\Sigma \longleftrightarrow {}^3\Pi$ -Überkreuzungsgebiet läßt sich bequem an Hand der beiliegenden Fig. 1 überblicken, die die Übergänge der Termfolgen ineinander

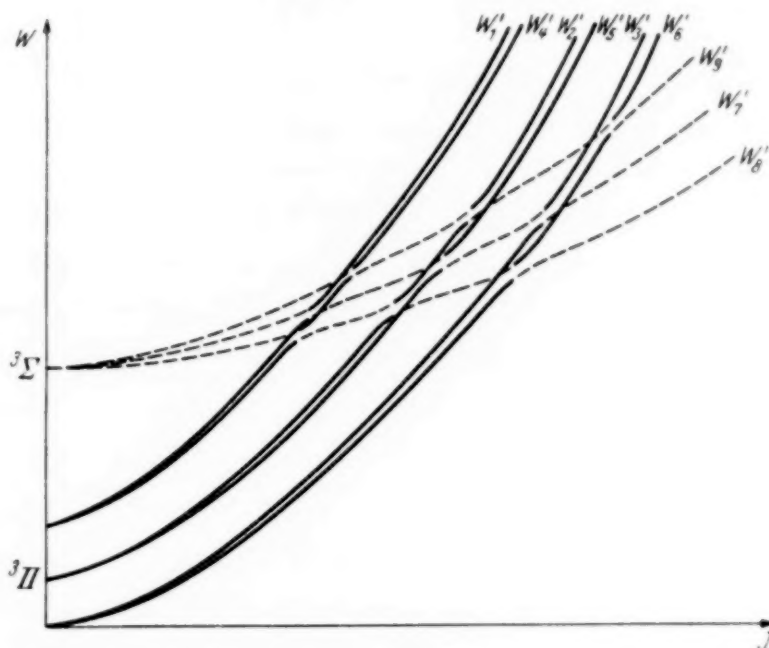


Fig. 1. Termüberschneidung in der ${}^3\Sigma - {}^3\Pi$ -Störung. Weit von den Überkreuzungsstellen sind die Termformeln von Budó bzw. Schlapp gültig; in der Umgebung derselben die Formel (2) im Text.

während des Störungsvorganges schematisch im Energiewert $\sim J$ Koordinatensystem darstellt.

Hinsichtlich der *Intensitäten* der gestörten Bandenlinien ergibt sich — wie eine einfache Rechnung nach dem Muster einer früheren Arbeit¹⁾ zeigt —, daß die Summen der Intensitäten der infolge der Störung entstehenden zwei Linien gleich sein muß der Intensität der (hypothetischen) Linie, die ohne Störung vorhanden wäre. Dasselbe ist, wie aus der Arbeit von Ittmann²⁾ hervorgeht, auch für den Dublett-Dublettfall und nach Dieke³⁾ im Singulett-Singulettfall gültig. An der vorhergehenden Arbeit

¹⁾ I. Kovács, ZS. f. Phys. **106**, 431, 1937. — ²⁾ G. P. Ittmann, l. c.

³⁾ G. H. Dieke, Phys. Rev. **47**, 870, 1935.

anschließende Betrachtungen liefern dasselbe Ergebnis auch für den Singulett-Triplettfall.

Außerdem ergibt sich die allgemeine Beziehung, daß die Intensitäten der zwei Komponenten der gestörten Linien sich entgegengesetzt proportional verhalten zu ihren Verschiebungen von der Stelle der hypothetischen ungestörten Linie.

$^3\Sigma - ^3\P$ -Störungen liegen im CO-Spektrum vor; z. B. wird die ($v = 4$) Schwingungsstufe von $a\ ^3\P$ durch $a'\ ^3\Sigma$ ($v = 0$) überkreuzt. Da sich aber der $a'\ ^3\Sigma$ -Zustand in zahlreichen weiteren Störungen auswirkt, erscheint es zweckmäßiger, von den numerischen Berechnungen der Konstanten auf Grund der Störungsdaten zunächst noch abzusehen.

Vorliegende Arbeit ist im Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften — das einen Teil seiner Ausrüstung dem Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds und der Széchenyi-Gesellschaft verdankt und unter Leitung des Herrn Prof. B. Pogány steht — ausgeführt worden. Ich möchte für die Anregung zu dieser Arbeit dem Herrn Privatdozenten Dr. R. Schmid auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ung. Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.)

Über die Singulett-Triplettstörungen in Bandenspektren.

Von **A. Budó** z. Z. in Berlin und **I. Kovács** in Budapest.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. März 1938.)

Die Störungen in Bandenspektren, die einer Singulett-Triplett-Termüberschneidung zuzuschreiben sind, können formelmäßig behandelt werden, wenn man in dem entsprechenden Hamiltonschen Operator die Wechselwirkungen der Spin- und Bahnimpulse der einzelnen Elektronen als Störungsglieder in Betracht zieht. Man ist daher prinzipiell immer in der Lage, aus den beobachteten Störungsdaten den Gang des störenden Termes, wie dessen Lage im Termschema und seine Konstanten B , ϵ und γ zu berechnen. Als praktisches Beispiel wird eine $^3\Sigma$ -Störung des A^1HCO -Terms angeführt.

Anschließend an eine frühere Arbeit¹⁾ über Singulettstörungen behandeln wir zuerst die Singulett-Triplettstörungen im allgemeinen. Danach wird die Methode angegeben, die auf Grund von beobachteten Doppellinien (entspringend aus einer Triplettüberkreuzung) einer Singulettbande die Berechnung der Konstanten des störenden Triplettterms gestattet.

I. Die Termüberschneidung. Bekanntlich läßt sich die Wellenfunktion für das zweiatomige Molekül unter gewissen Bedingungen als Produkt von drei Funktionen darstellen, deren eine die Orts- und Spinkoordinaten der einzelnen Elektronen, die zweite den Kernabstand, die dritte die Koordinaten der Molekülachse als Variablen enthält²⁾. Die erste Funktion Φ , also die Lösung der Gleichung

$$(H_0 - W)\Phi = 0$$

läßt sich wieder, im Falle des Zweielektronproblems, das wir bei Singulett-Triplettstörungen als Modell wählen können, als Produkt von Orts- und Spinfunktionen darstellen, wofern man in dem Hamiltonschen Operator H_0 nur die Energie der Elektronen im Felde der Kerne, die Wechselwirkung der zwei Elektronen bzw. der zwei Spins untereinander und die Kopplungsenergie zwischen der Molekülachse und den einzelnen Bahn- bzw. Spinmomenten berücksichtigt. Die Orts- bzw. Spinanteile setzen sich aus den Orts- bzw. Spinfunktionen α, β des Einelektronproblems in bekannter Weise³⁾

¹⁾ I. Kovács, ZS. f. Phys. **106**, 431, 1937. — ²⁾ Siehe z. B. Van Vleck, Phys. Rev. **33**, 467, 1929. — ³⁾ R. Schlapp, ebenda **39**, 806, 1932.

zusammen, so daß z. B. für einen 1H_1 -Zustand Φ folgendermaßen sich schreiben läßt:

$$\Phi({}^1H_1) = \left[\sum_{\lambda_1 + \lambda_2 = 1} a_{\lambda} \{ p(1) \cdot q(2) e^{i(\lambda_1 \varphi_1 + \lambda_2 \varphi_2)} + p(2) q(1) e^{i(\lambda_2 \varphi_1 + \lambda_1 \varphi_2)} \} \right] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)].$$

Ähnliche Ausdrücke gelten für $\Phi({}^1H_{-1})$, $\Phi({}^3\Sigma_1)$, $\Phi({}^3\Sigma_0)$, $\Phi({}^3\Sigma_{-1})$.

Für diese Eigenfunktionen bleiben die Kronigschen Regeln, nach denen zwischen Termen verschiedener Multiplizität weder Übergänge noch Störungen vorkommen können, streng gültig. Für die Singulett-Triplett-übergänge bzw. Störungen sind dagegen die Bahn-Spin-Wechselwirkungen der einzelnen Elektronen verantwortlich, die wir in dem Hamiltonschen Operator H_0 als Störungsglied nach Schlapp (l. c.) in der Form:

$$H_1 = a_1(l_1 s_1) + a_2(l_2 s_2)$$

berücksichtigen können. Die gestörte Eigenfunktion eines Zustandes (Q, A) ist dann eine Linearkombination aus Eigenfunktionen von Zuständen (Q', A') , für welche die Beziehungen $Q' = Q$; $A' = A, A \pm 1$ gelten und die in der Form sich angeben läßt:

$$\begin{aligned} \Phi'({}^1H_1) &= \Phi({}^1H_1) + p_1 \Phi({}^3\Sigma_1) + q_1 \Phi({}^3H_1) + r_1 \Phi({}^3A_1), \\ \Phi'({}^3\Sigma_0) &= \Phi({}^3\Sigma_0) + p_4 \Phi({}^1\Sigma_0) + q_4 \Phi({}^3H_0) + r_4 \Phi({}^3H'_0) \end{aligned}$$

u.w., wo man z. B. unter p_1 folgendes versteht:

$$p_1 = \frac{\int \Phi^*({}^3\Sigma_1) H_1 \Phi({}^1H_1) d\tau}{W({}^1H_1) - W({}^3\Sigma_1)},$$

wo das Integral auch die Summation über die Spinkoordinaten enthalten soll. Im Falle kleiner Störung sind p_i, q_i, r_i klein gegen 1. Die vollständigen Eigenfunktionen ψ erhält man durch Multiplikation der obigen Ausdrücke Φ' mit den Schwingungseigenfunktionen R und mit den entsprechenden Rotationseigenfunktionen $u_{J\Omega M}$.

Nun sind für die Feinstruktur der Molekülspektren gewisse Glieder maßgebend, die bei der Separation der Wellengleichung weggelassen wurden. Diese sind nach Van Vleck¹⁾:

$$\begin{aligned} f\psi = f\Phi' R u &= B \left[\cot \Theta (i \mathbf{P}_x + \mathbf{P}_y \mathbf{P}_z + \mathbf{P}_z \mathbf{P}_y) + \frac{2i}{\sin \Theta} \mathbf{P}_y \frac{\partial}{\partial \omega} \right. \\ &+ 2i \mathbf{P}_x \frac{\partial}{\partial \Theta} + \mathbf{P}_x^2 + \mathbf{P}_y^2 - \frac{2r}{\Phi'} \cdot \frac{\partial \Phi'}{\partial r} - \frac{r^2}{\Phi'} \frac{\partial^2 \Phi'}{\partial r^2} - \frac{2r^2}{\Phi' R} \frac{\partial R}{\partial r} \frac{\partial \Phi'}{\partial r} \left. \right] \Phi' R u. \end{aligned}$$

¹⁾ Van Vleck, l. c., Gleichung (12), (13).

Außerdem muß noch bei dem $^3\Sigma$ -Term die bekannte Kramerssche Wechselwirkung

$$2\varepsilon [3\Sigma^2 - S(S+1)]$$

berücksichtigt werden¹⁾. Die Formel für die Matrixelemente

$$\int \psi_i^* f \psi_k d\tau'$$

ergibt z. B. auf die Zustände $^1H_1, ^3\Sigma_0$ angewandt:

$$H^0(^1H_1 - ^3\Sigma_0) = p_4 H(^1H_1 - ^1\Sigma_0) + p_1^* H(^3\Sigma_1 - ^3\Sigma_0) + q_1^* H(^3H_1 - ^3\Sigma_0),$$

wenn wir infinitesimale Größen zweiter Ordnung vernachlässigen. Man kann auf die Matrixelemente H , die sich ja auf Terme derselben Multiplizität beziehen, hinsichtlich der J -Abhängigkeit die Resultate von Van Vleck anwenden²⁾ und durch Transformation der Operatoren l_1, l_2 auf Zylinderkoordinaten die Phasenbeziehungen von (BP_y) , p, q und somit auch die Phasenbeziehungen von H^0 feststellen.

Statt der Eigenfunktionen $\psi(^1H_1)$, $\psi(^1H_{-1})$, $\psi(^3\Sigma_1)$, $\psi(^3\Sigma_0)$, $\psi(^3\Sigma_{-1})$ können wir wegen Entartung auch die Eigenfunktionen

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(^1H_1) + \psi(^1H_{-1})], \quad \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(^1H_1) - \psi(^1H_{-1})], \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(^3\Sigma_1) + \psi(^3\Sigma_{-1})], \quad \psi(^3\Sigma_0), \quad \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(^3\Sigma_1) - \psi(^3\Sigma_{-1})]$$

wählen, diese seien der Reihe nach mit den Indizen 1 bis 5 bezeichnet. Es ergibt sich, daß die Phasenbeziehungen der Matrixelemente verschieden sind, je nachdem es sich um $^3\Sigma^+$ - oder $^3\Sigma^-$ -Terme handelt. Zusammenfassend können wir schreiben:

$$H_{13}^0 = H_{25}^0 = \frac{1}{2} [1 + (-1)^{\Sigma}] \xi; \quad H_{14}^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} [1 - (-1)^{\Sigma}] \eta \sqrt{J(J+1)},$$

$$H_{15}^0 = H_{23}^0 = \frac{1}{2} [1 - (-1)^{\Sigma}] \xi; \quad H_{24}^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} [1 + (-1)^{\Sigma}] \eta \sqrt{J(J+1)},$$

$$H_{34}^0 = H_{35}^0 = 0; \quad H_{54}^0 = -2i B_{3\Sigma} \sqrt{J(J+1)},$$

$$H_{ik}^0 = H_{ki}^{0*}.$$

Die ungestörten Energien, einschließlich die Kramerssche Wechselwirkung, gestalten sich zu:

$$W_1^0 = W_2^0 = B_H [J(J+1) - 1],$$

$$W_3^0 = W_5^0 = h\nu(^1H; ^3\Sigma) + B_{3\Sigma} J(J+1) + 2\varepsilon,$$

$$W_4^0 = h\nu(^1H; ^3\Sigma) + B_{3\Sigma} [J(J+1) + 2] - 4\varepsilon,$$

¹⁾ H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **53**, 422, 1929. — ²⁾ Van Vleck, l. c., Gleichung (29).

wo ξ und η von J unabhängige Konstanten bedeuten und im Exponent Σ gleich mit 0 bzw. 1 für ${}^3\Sigma^+$ - bzw. ${}^3\Sigma^-$ -Zustände steht. Für die Matrixelemente H_{12}^0 , H_{21}^0 , die die A -Verdopplung des 1H -Zustandes bewirken, ergeben sich nur bei der zweiten Näherung von Null verschiedene Werte, deswegen können sie hier gleich Null gesetzt werden.

Wie man sehr leicht sieht, kann die fünfreihe Säkulardeterminante in beiden Fällen (${}^3\Sigma^+$ bzw. ${}^3\Sigma^-$) als Produkt zweier Determinanten dargestellt werden:

$$\begin{array}{l} {}^1H \\ {}^3\Sigma^+ \end{array} \begin{vmatrix} W_1^0 - W & H_{13}^0 \\ H_{31}^0 & W_3^0 - W \end{vmatrix} \begin{vmatrix} W_2^0 - W & H_{24}^0 & H_{25}^0 \\ H_{42}^0 & W_4^0 - W & H_{45}^0 \\ H_{52}^0 & H_{54}^0 & W_5^0 - W \end{vmatrix} \quad (1a)$$

$$\begin{array}{l} {}^1H \\ {}^3\Sigma^- \end{array} \begin{vmatrix} W_2^0 - W & H_{23}^0 \\ H_{32}^0 & W_3^0 - W \end{vmatrix} \begin{vmatrix} W_1^0 - W & H_{14}^0 & H_{15}^0 \\ H_{41}^0 & W_4^0 - W & H_{45}^0 \\ H_{51}^0 & H_{54}^0 & W_5^0 - W \end{vmatrix} \quad (1b)$$

Die gestörten Energien erhält man bekannterweise z. B. im Falle der ${}^3\Sigma^-$ aus der zweireihigen Determinante:

$$\begin{vmatrix} W_2' - W & H_{23}' \\ H_{32}' & W_3' - W \end{vmatrix} = 0 \quad \Rightarrow \quad W_{2,3}' = \frac{W_2^0 + W_3^0}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{W_2^0 - W_3^0}{2}\right)^2 + |H_{23}^0|^2}. \quad (2a)$$

Da die Wurzeln der Säkulardeterminante invariant gegen eine Matrixtransformation sind, erhält man den zweiten Teil des Produktes (1b) in der Form:

$$\begin{array}{l} {}^1H_1 \\ {}^3\Sigma_{J-1}^- \\ {}^3\Sigma_{J+1}^- \end{array} \begin{vmatrix} W_1' - W & H_{14}' & H_{15}' \\ H_{41}' & W_4' - W & 0 \\ H_{51}' & 0 & W_5' - W \end{vmatrix}. \quad (3)$$

Die Transformationsdeterminante ist dabei gleich mit:

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & S_{44} & S_{45} \\ 0 & S_{54} & S_{55} \end{vmatrix}$$

gewählt, wo S_{ik} die Elemente derjenigen Matrix bedeuten¹⁾, die den punktiert bezeichneten Teil von (1b) in Diagonalform transformieren:

$$S_{44} = S_{55} = \sqrt{\frac{1}{2} \left[1 + \sqrt{1 - \left| \frac{H_{45}^0}{\Delta_{54}'} \right|^2} \right]};$$

$$S_{45} = -S_{54} = \sqrt{\frac{1}{2} \left[1 - \sqrt{1 - \left| \frac{H_{45}^0}{\Delta_{54}'} \right|^2} \right]}.$$

¹⁾ Siehe auch G. P. Ittmann, ZS. f. Phys. **71**, 623, 1931.

Die Abkürzung A'_{54} bedeutet dabei folgendes:

$$A'_{54} = \sqrt{\left(\frac{W_5^0 - W_4^0}{2}\right)^2 + |H_{45}^0|^2}.$$

Die Elemente der Determinante (3) sind:

$$W'_1 = W_1^0,$$

$$\begin{matrix} W'_4 \\ W'_5 \end{matrix} = \frac{W_5^0 + W_4^0}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{W_5^0 - W_4^0}{2}\right)^2 + |H_{45}^0|^2},$$

$$H'_{14} = S_{44} H_{14}^0 + S_{45} H_{15}^0; \quad H'_{15} = S_{54} H_{14}^0 + S_{55} H_{15}^0.$$

Die Ausdrücke W'_4, W'_5 mit W_3^0 ergänzt geben die von Schlapp für ${}^3\Sigma$ abgeleiteten Formeln¹⁾.

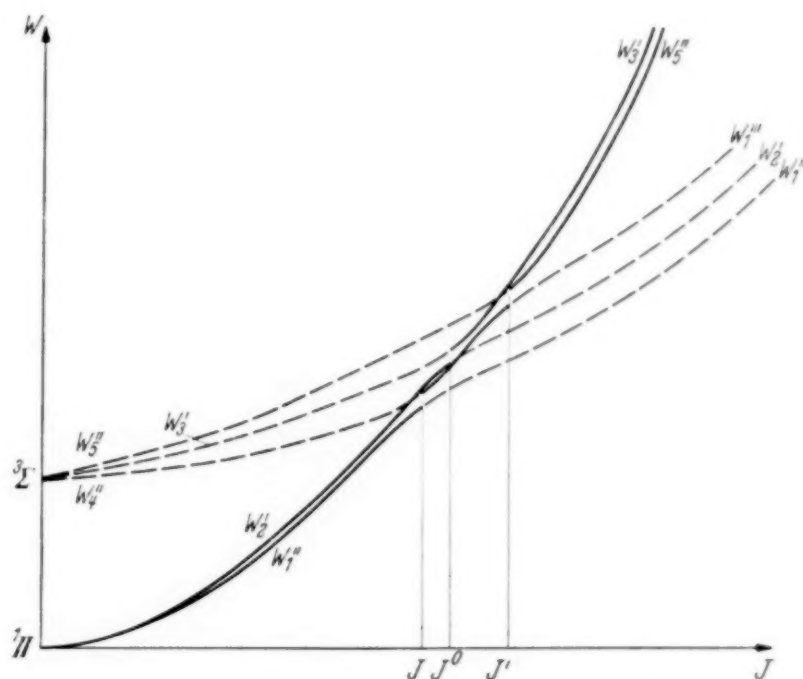


Fig. 1. Termübergang ${}^3\Sigma \leftrightarrow {}^1\Pi$ im Störungsvorgang.

Nachdem in der Umgebung der Überkreuzungsstelle W'_1, W'_4 die Wirkung von H'_{15} in erster Näherung zu vernachlässigen ist, lauten die Ausdrücke der gestörten Energien:

$$\begin{matrix} W''_1 \\ W''_4 \end{matrix} = \frac{W'_4 + W'_1}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{W'_4 - W'_1}{2}\right)^2 + |H'_{14}|^2} \quad (2b)$$

¹⁾ R. Schlapp, l. c.

und gleicherweise für die Überschneidung W'_1, W'_5 :

$$\frac{W''_1}{W''_5} = \frac{W'_5 + W'_1}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{W'_5 - W'_1}{2}\right)^2 + |H'_{15}|^2}. \quad (2c)$$

Den Übergang der Termfolgen ineinander während eines ${}^3\Sigma \longleftrightarrow {}^1\Pi$ -Störungsvorganges erläutern wir in der Fig. 1.

2. Methode für die Berechnung der Konstanten B, ε, γ des störenden Terms. Um aus den Störungsdaten die Konstanten des störenden Terms berechnen zu können, gebrauchen wir ähnliche Ausdrücke, wie schon im Falle der Störungen von zwei Singulettermen sich als sehr zweckmäßig erwiesen¹⁾. Wir beschränken uns als Beispiel auf die Störung eines ${}^1\Pi$ -Terms, verursacht durch ${}^3\Sigma^+$ - oder ${}^3\Sigma^-$ -Terme. Es sei der Fall vorhanden, daß die Störung im Q -Zweig eines ${}^1\Pi \longleftrightarrow {}^1\Sigma^\pm$ -Überganges gefunden worden ist, d. h. der störende Term soll die $K = J$ -Komponente eines ${}^3\Sigma^\pm$ -Zustandes sein.

Wir setzen, weit von der Störungsstelle:

$$F_Q = - \operatorname{sign} h \nu ({}^1\Pi; {}^1\Sigma) \frac{\Delta Q_J}{2J} = B_{1\Pi} - B_{1\Sigma},$$

wo $\Delta Q_J = Q(J) - Q(J-1)$ bedeutet und $h \nu ({}^1\Pi; {}^1\Sigma)$ den Abstand der Nullstellen der im Übergang beteiligten ${}^1\Pi$ - und ${}^1\Sigma$ -Terms darstellt. Dieser kann daher positiv oder negativ sein, je nachdem die untersuchte Bande einem ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$ - oder ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ -Übergang zukommt.

An der Überkreuzungsstelle haben wir dagegen auf Grund von (2a):

$$\left. \begin{aligned} f_Q &= - \operatorname{sign} h \nu ({}^1\Pi; {}^1\Sigma) \frac{\Delta Q_J}{2J} = \frac{B_{3\Sigma} + B_{1\Pi}}{2} - B_{1\Sigma} + \frac{\Delta'_{32}(J) - \Delta'_{32}(J-1)}{2J}, \\ f_{Q'} &= - \operatorname{sign} h \nu ({}^1\Pi; {}^1\Sigma) \frac{\Delta Q'_J}{2J} = \frac{B_{3\Sigma} + B_{1\Pi}}{2} - B_{1\Sigma} - \frac{\Delta'_{32}(J) - \Delta'_{32}(J-1)}{2J}, \end{aligned} \right\} \quad (4a)$$

wo

$$\Delta'_{32} = \sqrt{\left(\frac{W_3^0 - W_2^0}{2}\right)^2 + |H_{23}^0|^2}$$

ist und Q, Q' die an der Störungsstelle statt der ungestörten Q -Linien auftretenden Linienpaare bedeuten, falls die Störung im Q -Zweig vorliegt.

Für $B_{3\Sigma}$ ergibt sich aus (4a):

$$\frac{f_Q + f_{Q'}}{2} = - \operatorname{sign} h \nu ({}^1\Pi; {}^1\Sigma) \frac{\Delta Q_J + \Delta Q'_J}{4J} = \frac{B_{3\Sigma} + B_{1\Pi}}{2} - B_{1\Sigma}. \quad (5a)$$

¹⁾ I. Kovács, l. c.

Liegt die Störung in den P - und R -Zweigen vor, d. h. die Bande $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1H$ bzw. $^1H \rightarrow ^1\Sigma^+$ wird durch die $K = J$ -Komponente eines $^3\Sigma^+$ -Terms gestört, so haben wir:

$$f_{P,R} = -\frac{\Delta P_J + \Delta R_J}{4J} \quad \text{bzw.} \quad f_{P,R} = \frac{\Delta P_{J+1} + \Delta R_{J-1}}{4J}$$

und

$$\frac{f_{P,R} + f_{P',R'}}{2} = \frac{B_{3\Sigma} + B_{1H}}{2} - B_{1\Sigma}. \quad (5a')$$

Die Störungen, die von den Komponenten $K = J - 1$ und $K = J + 1$ verursacht sind, lassen sich auf Grund von (2b) und (2c) behandeln. Liegen diese Störungen entsprechenderweise z. B. in den P - und R -Zweigen vor, so haben wir statt (4a):

$$\left. \begin{aligned} f_{P,R}(1) &= \frac{B_{3\Sigma} + B_{1H}}{2} - B_{1\Sigma} - \frac{\Delta'_{54}(J) - \Delta'_{54}(J-1)}{4J} + \frac{\gamma}{4J} \\ &\quad + \frac{\Delta''_{41}(J) - \Delta''_{41}(J-1)}{2J}, \\ f_{P',R'}(1) &= \frac{B_{3\Sigma} + B_{1H}}{2} - B_{1\Sigma} - \frac{\Delta'_{54}(J) - \Delta'_{54}(J-1)}{4J} + \frac{\gamma}{4J} \\ &\quad - \frac{\Delta''_{41}(J) - \Delta''_{41}(J-1)}{2J} \end{aligned} \right\} \quad (4b)$$

in der Nähe der ersten und

$$\left. \begin{aligned} f_{P,R}(2) &= \frac{B_{3\Sigma} + B_{1H}}{2} - B_{1\Sigma} + \frac{\Delta'_{54}(J') - \Delta'_{54}(J'-1)}{4J'} - \frac{\gamma}{4J'} \\ &\quad + \frac{\Delta''_{51}(J') - \Delta''_{51}(J'-1)}{2J'}, \\ f_{P',R'}(2) &= \frac{B_{3\Sigma} + B_{1H}}{2} - B_{1\Sigma} + \frac{\Delta'_{54}(J') - \Delta'_{54}(J'-1)}{4J'} - \frac{\gamma}{4J'} \\ &\quad - \frac{\Delta''_{51}(J') - \Delta''_{51}(J'-1)}{2J'} \end{aligned} \right\} \quad (4c)$$

in der Nähe der zweiten Überschneidung, wenn

$$\Delta''_{41} = \sqrt{\left(\frac{W'_4 - W'_1}{2}\right)^2 + |H'_{14}|^2}; \quad \Delta''_{51} = \sqrt{\left(\frac{W'_5 - W'_1}{2}\right)^2 + |H'_{15}|^2}$$

bedeuten und mit γ die Kopplungskonstante der magnetischen Kopplung¹⁾ zwischen K und S , die in W'_3, W'_4, W'_5 noch berücksichtigt werden muß, bezeichnet wird.

¹⁾ In der Form: $\frac{1}{2} \gamma [J(J+1) - K(K+1) - S(S+1)]$.

Aus (4b) und (4c) folgen für die Ordinaten der Schnittpunkte (siehe Fig. 2):

$$\frac{f_{P,R}(1) + f_{P',R'}(1)}{2} = \frac{B_{3\Sigma} + B_{1\Pi}}{2} - B_{1\Sigma} - \frac{\Delta'_{54}(J) - \Delta'_{54}(J-1)}{4J} + \frac{\gamma}{4J}, \quad (5b)$$

$$\frac{f_{P,R}(2) + f_{P',R'}(2)}{2} = \frac{B_{3\Sigma} + B_{1\Pi}}{2} - B_{1\Sigma} + \frac{\Delta'_{54}(J') - \Delta'_{54}(J'-1)}{4J'} - \frac{\gamma}{4J'}. \quad (5c)$$

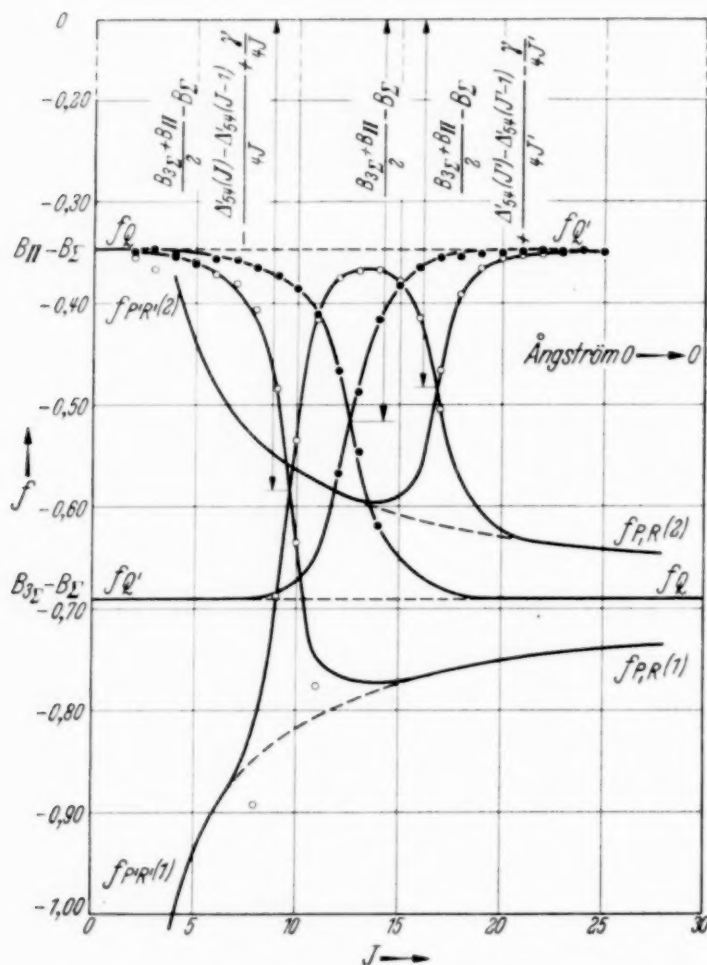


Fig. 2. Die $3\Sigma^-$ -Störung des $A^1\Pi$ ($v=0$) CO-Zustandes im Koordinatennetz der f -Kurven.

Entsprechendes gilt für die Störungsstellen des Q -Zweiges. Zur Erläuterung vgl. Fig. 2.

Auf Grund von (5b), (5c), (5a) und unter Berücksichtigung einiger Formeln der früheren Arbeit¹⁾ über die Singulettstörungen zeigt sich, daß

¹⁾ Kovács, l. c., Formel (11), (13) und (15).

nach arithmetischen Überlegungen die Kramerssche Konstante ε in folgender Form zu erhalten ist:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon &= \frac{\mu^2 - B_{3\Sigma}^2 (2J+1)^2 + 2\gamma J[\mu + 2\gamma J]}{6[\mu - B_{3\Sigma} + \gamma J]}; \\ \varepsilon &= \frac{\mu^2 - B_{3\Sigma}^2 (2J'+1)^2 - 2\gamma(J'+1)[\mu - 2\gamma(J'+1)]}{6[\mu - B_{3\Sigma} - \gamma(J'+1)]}, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

wo J und J' die Abszissen der f -Kurven in der Nähe der Schnittpunkte der Komponenten $K = J - 1$ und $K = J + 1$ des störenden $^3\Sigma$ -Termes bedeuten. Die Bedeutung von μ erklärt sich folgendermaßen:

$$\left. \begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} \left[\sum_{PP'} (J) + \sum_{RR'} (J) \right] - \left[\sum_{QQ'} (J^0) \cdot [J+1] - \sum_{QQ'} (J^0 - 1) \cdot J \right]; \\ &\text{wenn } h\nu(^1H; ^1\Sigma) > 0 \text{ und durch } ^3\Sigma^- \text{ gestört wird,} \\ \mu &= \sum_{QQ'} (J) - \frac{1}{2} \left\{ \left[\sum_{PP'} (J^0) + \sum_{RR'} (J^0) \right] [J+1] - \left[\sum_{PP'} (J^0 - 1) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sum_{RR'} (J^0 - 1) \right] J \right\}; \\ &\text{wenn } h\nu(^1H; ^1\Sigma) > 0 \text{ und durch } ^3\Sigma^+ \text{ gestört wird,} \\ \mu &= -\frac{1}{2} \left[\sum_{PP'} (J+1) + \sum_{RR'} (J-1) \right] + \left[\sum_{QQ'} (J^0) \cdot [\bar{J}+1] - \sum_{QQ'} (J^0 - 1) \cdot J \right]; \\ &\text{wenn } h\nu(^1H; ^1\Sigma) < 0 \text{ und durch } ^3\Sigma^- \text{ gestört wird,} \\ \mu &= -\sum_{QQ'} (J) + \frac{1}{2} \left\{ \left[\sum_{PP'} (J^0 + 1) + \sum_{RR'} (J^0 - 1) \right] [\bar{J} + 1] \right. \\ &\quad \left. - \left[\sum_{PP'} (J^0) + \sum_{RR'} (J^0 - 2) \right] J \right\}; \\ &\text{wenn } h\nu(^1H; ^1\Sigma) < 0 \text{ und durch } ^3\Sigma^+ \text{ gestört wird,} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

wenn man der Kürze halber die Symbole $\sum_{PP'}$ usw. und \bar{J} einführt:

$$\begin{aligned} \sum_{P'P} (J) &= P(J) + P'(J); \quad \sum_{RR'} (J) = R(J) + R'(J); \quad \sum_{QQ'} (J) = Q(J) + Q'(J), \\ J &= \frac{J(J+1) - J^0(J^0+1)}{2J^0}. \end{aligned}$$

J^0 bezieht sich dabei auf die Abszissenwerte in der Nähe der Störung, die durch die Komponente $K = J$ verursacht wird.

Als praktisches Beispiel berechnen wir aus den Störungsdaten der $0 \rightarrow 0$ - und $1 \rightarrow 0$ -Ängströmbanden¹⁾ in der Nähe von $J = 9 \sim 17$, wo eine

¹⁾ Schmid u. Gerö, ZS. f. Phys. **93**, 656, 1935.

$^3\Sigma$ -Überkreuzung am $v = 0$ $A^1\Pi$ CO-Term vorkommt, aus den Doppel-
linien der Q-Störung mit Hilfe (5a) für die Rotationskonstante des störenden
Terms im Mittel $B_{3\Sigma} = 1,259 \text{ cm}^{-1}$. Nach Ermittlung der numerischen
Werte des diesbezüglichen Ausdruckes (7) und unter Verwendung des oben
bestimmten $B_{3\Sigma}$ -Wertes bekommt man schließlich aus (6) auch die Größen:

$$\varepsilon = 1,22 \text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \quad \gamma = -0,014 \text{ cm}^{-1}.$$

Vorliegende Arbeit ist im Physikalischen Institut der Königl. Ungari-
schen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften — das
einen Teil seiner Ausrüstung dem Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds
und der Széchenyi-Gesellschaft verdankt und unter Leitung des Herrn
Prof. B. Pogany steht — ausgeführt worden. Wir möchten für die An-
regung zu dieser Arbeit dem Herrn Privatdozenten Dr. R. Schmid auch
an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

Über das Absorptionsspektrum des Fluorens in verschiedenen Aggregatzuständen.

Von B. Twarowska in Warschau.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 24. März 1938.)

Es wurde das Absorptionsspektrum des Fluorendampfes, der -kristalle und der -lösung im Ortho-Xylol bei verschiedenen Temperaturen untersucht. — Bei -180°C wurde eine Auflösung der bei Zimmertemperatur diffusen Banden in eine Reihe von schmalen Banden erhalten. Diese Zerlegung macht sich am deutlichsten in den Fluorenkristallen bemerkbar. — Die Absorptions-, sowie die früher untersuchten Fluoreszenz- und sogar die Phosphoreszenzbanden lassen sich in gewisse Gruppen von Banden mit konstanten, den Raman-Frequenzen entsprechenden Wellenzahldifferenzen einordnen. — Die Raman-Frequenzen wurden teilweise von der Verfasserin für geschmolzenes Fluoren, teilweise genauer von Poświat für eine Fluorenlösung in CS_2 bestimmt.

Einleitung. In einer vorangehenden Arbeit¹⁾ wurde das Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrum des Fluorens in Kristallform und als Lösung im Ortho-Xylol bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

Bei Zimmertemperatur erhält man im Fluoreszenzspektrum folgende vier Banden: $\lambda = 4380, 4580, 5220$ und 5875 \AA für die Kristalle und $\lambda = 4175, 4400, 4670$ und 5030 \AA für die Lösung, beide bei Erregung mit dem durch ein Woodsches Filter filtrierten Hg-Bogenlicht.

Wenn die Temperatur auf -180°C erniedrigt wird, zerfallen diese Banden in eine Reihe von schmalen Banden, deren Anzahl in den Kristallen größer als in der Lösung ist. Die Fluoreszenzspektren der Kristalle von organischen Farbstoffen sind gewöhnlich nach langen Wellen gegen die Fluoreszenzspektren der Lösungen verschoben, und bei -180°C macht sich eine deutlichere Auflösung der Banden der Lösung als der Kristalle [Biazen, Fluorozyklen¹⁾, Rhodulingelb usw.²⁾] bemerkbar. Im Fluoren ist das nicht der Fall, die Fluoreszenzspektren sowohl der Kristalle als auch der Lösungen liegen in demselben Spektralbereich und die Auflösung der Banden bei -180°C ist für die Kristalle größer als für die Lösung.

In der vorliegenden Arbeit handelt es sich um die Untersuchung der Absorptionsbanden des Fluorens in verschiedenen Aggregatzuständen bei verschiedenen Temperaturen. In den Absorptionsspektren der Lösungen von Biazen und Fluorozyklen³⁾ bei -180°C wurde eine gewisse Regelmäßigkeit in der Anordnung der Banden gefunden. Diese lassen sich

¹⁾ B. Twarowska, Acta Phys. Pol. IV, 355, 1935. — ²⁾ B. Twarowska, Acta Phys. Pol. IV, 369, 1935. — ³⁾ B. Twarowska, Bull. Acad. Pol. Sc. 1938.

nämlich in gewisse Gruppen von konstanten Wellenzahldifferenzen einordnen, die den Eigenschwingungen des Moleküls entsprechen. Das Fluorenmolekül hat im Vergleich mit den zwei genannten Molekülen eine viel einfachere Struktur, man kann also erwarten, daß sich auch hier die Absorptionsbanden in gewisse Gruppen einordnen lassen.

Die Apparaturanordnung. Bei den Untersuchungen der Absorptionsspektren von Kristallen und Lösungen bei 180°C befand sich die absorbierende Schicht zwischen zwei planparallelen Quarzfenstern innerhalb eines Messingringes, der mit einem in flüssige Luft eingetauchten Rohr versehen war. Dieses Absorptionsgefäß war in einem Quarzdewar mit planparallelen Fenstern untergebracht.

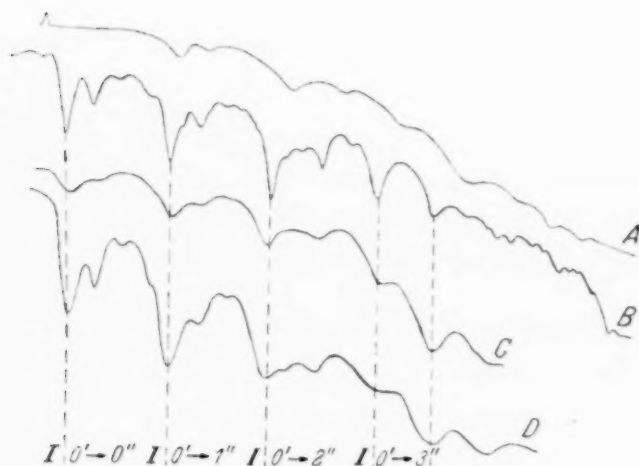


Fig. 1. A Absorptionsspektrum des Dampfes.
B Absorptionsspektrum der Kristalle -180°C .
C Absorptionsspektrum der Kristalle $+16^{\circ}\text{C}$.
D Absorptionsspektrum der Lösung -180°C .

Bei den Untersuchungen des Dampfes befanden sich die Fluorenkristalle im Vakuum in einem vorher gründlich entgasten Quarz-

rohr von 1 m Länge, das in einem elektrischen Ofen angebracht war. Das Absorptionsrohr war mit einem Ansatzrohr versehen, welches sich in einem zweiten Ofen befand, so daß der Dampfdruck unabhängig von der Temperatur variiert werden konnte.

Als Lichtquelle diente eine Vitaluxlampe, die ein kontinuierliches Spektrum bis 2400 \AA ergab. Die Spektren wurden auf den Spektrographen von Pellin und Hilger aufgenommen, deren Dispersionen im untersuchten Spektralbereich im Mittel 18 \AA/mm und 2 bis 4 \AA/mm betrugen.

Die Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und Fig. 1 zusammengestellt. Aus den Mikrophotometerkurven Fig. 1 ersieht man deutlich eine gewisse Regelmäßigkeit in der Anordnung der Banden: Nach jeder stärkeren Bande tritt eine Reihe von immer ähnlich verlaufenden schwächeren Banden auf. Diese Gesetzmäßigkeit ist am deutlichsten im Falle der Fluorenkristalle bei -180°C (Fig. 1, B), am wenigsten im Fluorendampf (Fig. 1, A) ausgeprägt. Ein Vergleich der Absorptionsbanden der Kristalle und der

Lösung bei $+16^{\circ}\text{C}$ und -180°C (Fig. 2) zeigt, daß der Charakter der Banden unverändert bleibt, aber bei -180°C eine Vergrößerung der Schärfe und Auflösung der bei Zimmertemperatur diffusen Banden stattfindet.

Die Absorptionsbanden des Fluorendampfes sind am meisten diffus. Die langwelligste Bandengruppe tritt nicht auf, während die Wellenlängen der übrigen Banden den in der Lösung und in den Kristallen auftretenden Banden analog sind.

Die Absorptionsbanden der Lösung sind im Vergleich mit denjenigen der Kristalle nach langen Wellenlängen verschoben und bei -180°C treten in der Lösung viel weniger Banden auf als in den Kristallen.

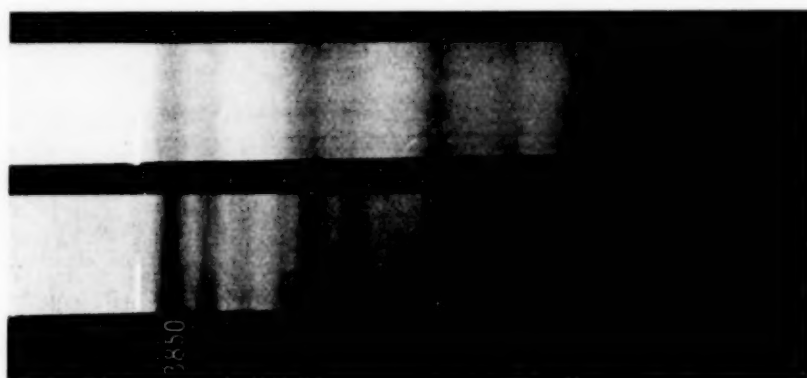


Fig. 2. Oben: Absorptionsspektrum der Kristalle $+16^{\circ}\text{C}$. Unten: Absorptionsspektrum der Kristalle -180°C .

Die Wellenlängen der Absorptionsbanden des Fluorendampfes sind mit den Angaben von Seshan¹⁾ im Einklang, nur wurden anstatt der Bande 3275 Å die zwei Maxima 3235 und 3220 Å gefunden.

Auch für die Kristalle bei Zimmertemperatur stimmen die Ergebnisse bis auf 5 Å überein, mit den Ausnahmen, daß anstatt der Bande 3455 Å die Bande 3490 Å und anstatt der Bande 3280 Å 3330 Å erhalten wurde.

In seiner Arbeit über die Absorptionsspektren des Fluorendampfes, der Kristalle und der Lösung in Alkohol bei $+16^{\circ}\text{C}$ gibt Seshan eine allgemeine Formel für die Frequenz der Absorptionsbanden an, wobei er eine Eigenschwingungsfrequenz des Fluorenmoleküls annimmt, die 1450 cm^{-1} im erregten Zustand und 400 cm^{-1} im Normalzustand beträgt, $\nu = 27200 + n \cdot 1450 - p \cdot 400$. Diese Formel ist jedoch bei -180°C gar nicht erfüllt.

Das Fluorenmolekül ist zu komplex, um mit dem Modell eines zweiatomigen Moleküls auszukommen, es besitzt verschiedene Eigenschwin-

¹⁾ K. Seshan, Proc. Ind. Acad. Sc. III, 148, 1936.

gungen, die sich im Absorptionsspektrum äußern sollten. In der Tat läßt sich das Absorptionsspektrum der Kristalle in bestimmte Gruppen von konstanten Wellenzahldifferenzen einordnen. Die Banden von größter Intensität (die Intensität wurde aus der Schwärzung mit Berücksichtigung der Dicke der Absorptionsschicht geschätzt) weisen die größte Wellenzahldifferenz auf. Um festzustellen, ob dieser Wellenzahldifferenz eine Eigenfrequenz des Moleküls entspricht, wurden die Raman-Frequenzen des geschmolzenen Fluorens untersucht. Ein Rayleigh-Gefäß mit Fluoren befand sich innerhalb eines elektrischen Ofens, in dem die Temperatur in den Grenzen von 110 bis 115⁰ C aufrechterhalten wurde. Eine Überhitzung des Gefäßes bedingte den Übergang des Fluorens in eine andere organische

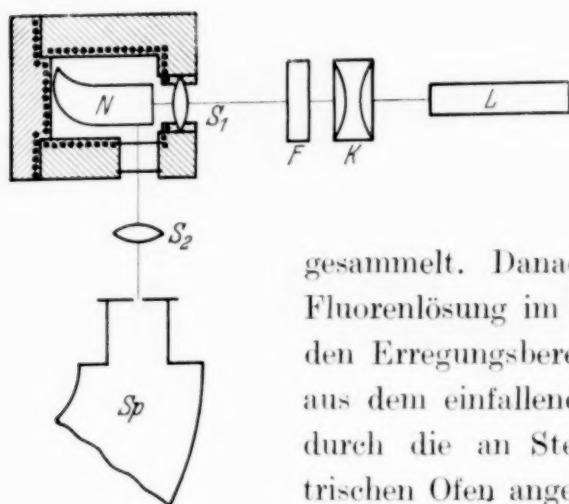


Fig. 3.

Verbindung, die in Lösung und in geschmolzener Form eine deutlich grüne Fluoreszenz aufwies. Das Licht einer gekühlten Hg-Bogenlampe *L* (Fig. 3) wurde mit einem starken Kondensor *K* gesammelt. Danach passierte es ein aus gesättigter Fluorenlösung im Benzol bestehendes Filter *F*, um den Erregungsbereich der Fluoreszenz des Fluorens aus dem einfallenden Licht auszuschalten und fiel durch die an Stelle eines Quarzfensters im elektrischen Ofen angebrachte Sammellinse *S*₁ aus Quarz ins Gefäß mit der zu untersuchenden Substanz. Das gestreute Licht wurde mit Hilfe der Linse *S*₂ auf dem Spalt des Spektrographen *Sp* von der Dispersion etwa 40 Å/mm gesammelt. Nach ein- bis zweistündiger Belichtung erhielt man Raman-Linien, deren Frequenzen 1350 und 840 cm⁻¹ betrugen.

Im Jahre 1936/37 wurden die Raman-Spektren der gesättigten Lösung von Fluoren im Schwefelkohlenstoff bei Anwendung größerer Dispersion von Poświat näher untersucht, wobei folgende Frequenzen erhalten wurden: 1590, 1475, 1355, 1305, 1240, 1150, 1025, 840, 740, 605, 545, 395 und 265 cm⁻¹. Es hat sich gezeigt, daß die Frequenzen 1355, 1025, 840, 545, 395 und 265 cm⁻¹ als konstante Differenzen für sieben Bandengruppen im Absorptionsspektrum, die Frequenzen 1150 und 395 cm⁻¹ in den Banden des Phosphoreszenzspektrums des Fluorens auftreten.

Die in einer vorangehenden Arbeit angeführten Wellenlängen der Fluoreszenzbanden des Fluorens bei -180⁰ C wurden nach Umrechnung

auf Wellenzahlen samt den Absorptionsbanden in ein gemeinsames Schema eingeordnet, wobei man sieben Gruppen von Absorptions- und Fluoreszenzbanden mit innerhalb der Fehlergrenzen (5 bis 10 Å) konstanten Wellenzahldifferenzen erhielt (Tabelle 2).

I. Gruppe. Die fünf Absorptions- und drei Fluoreszenzbanden von größter Intensität bilden eine Gruppe von der Wellenzahldifferenz 1355 cm^{-1} (Tabelle 2). Man kann die Banden entsprechend mit $1\ 0' \rightarrow 0''$, $1\ 0' \rightarrow 1''$ usw. bezeichnen, wo die doppelt gestrichenen Zahlen den erregten, die einfach gestrichenen Zahlen den normalen Zustand bedeuten. Wenn man für die Temperatur -180°C annimmt, daß die Moleküle im Normalzustand sich

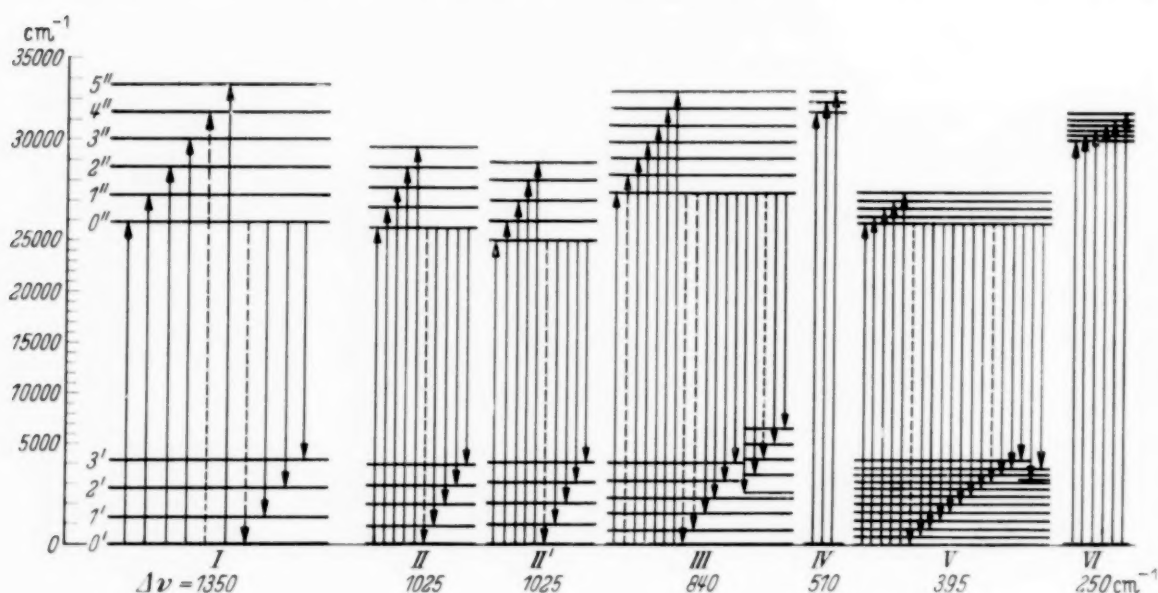


Fig. 4.

hauptsächlich auf dem nullten Oszillationsniveau befinden, da die Wahrscheinlichkeit der Besetzung von höheren Niveaus sehr klein ist, so kann man das Niveauschema Fig. 4 angeben. Die Fluoreszenz erfolgt vom Niveau $0''$. In allen Bandengruppen fehlt die Resonanzfluoreszenzbande $0'' \rightarrow 0'$. Man könnte also annehmen, daß entweder die Fluoreszenz von einem tieferen Niveau als $0''$ erfolgt, oder daß der Übergang $0'' \rightarrow 0'$ infolge von Reabsorption nicht auftritt. Die der ersten Gruppe zugehörige Wellenzahldifferenz 1355 cm^{-1} wurde von Poświat einer zusammengesetzten Schwingung $1355 = 2 \cdot 545 + 265$ zugeordnet, wo die Schwingung 545 ebenfalls zusammengesetzt ist, nämlich aus 1150 bis 605 entsteht. Es scheint sehr unwahrscheinlich, daß eine solche Schwingung als Frequenzdifferenz der Absorptions- und Fluoreszenzbanden von größter Intensität auftreten könnte. Da die Frequenzen 1475 , 1590 und 1240 cm^{-1} , von denen

die erste der CH_2 -Gruppe im Fluoren, die zweite der Valenzschwingung $\text{C}=\text{C}$ in der Benzolgruppe, die dritte der Valenzschwingung $\text{C}-\text{C}$ zugeschrieben wird, im Spektrum nicht auftreten, so könnte man eher die

Tabelle 3. Wellenlängen in Å und Wellenzahlen in cm^{-1} der Absorptionsbanden der anderen Gruppen.

Raman-Frequenz 1025 cm ⁻¹ .					Raman-Frequenz 545 cm ⁻¹ .						
Gruppe II.					Gruppe IV.						
		λ	ν	Δ ν			λ	ν	Δ ν		
Absorption	0' → 4''	3365	29 720	1050 970 1000 1000 980	Absorption	0' → 2''	3075	32 520	510 510		
	3''	3488	28 670			1''	3125	32 000			
	2''	3610	27 700			0''	3175	31 490			
	1''	3745	26 700								
	0''	3890	25 700								
Fluoreszenz	0'' → 1'	4035	24 780	2 · 1025 950							
	2'	4400	22 730								
	3'	4590	21 780								
Gruppe II'.					Gruppe V.						
Absorption	0' → 4''	3455	28 940	850 990 990 1050 1090	Absorption	0' → 4''	3640	27 470	370 400 350 380 370		
	3''	3560	28 090			3''	3690	27 100			
	2''	3690	27 100			2''	3745	26 700			
	1''	3830	26 110			1''	3795	26 350			
	0''	3990	25 060			0''	3850	25 970			
Fluoreszenz	0'' → 1'	4170	23 980	980 1070 1010	Fluoreszenz	0'' → 1'	3905	25 600	400 420 380 410 400 380 2 · 315 470 ↑ 400 2 · 300 ↑ 390 ↓		
	2'	4350	23 000			2'	3970	25 200			
	3'	4560	21 930			3'	3035	24 780			
	4'	4780	20 920			4'	4100	24 390			
Raman-Frequenz 840 cm ⁻¹ .						Fluoreszenz	5'	4170		23 980	410 400 380 2 · 315 470 ↑ 400 2 · 300 ↑ 390 ↓
Gruppe III.							6'	4240		23 580	
Absorption	0' → 6''	3080	32 470	830 830 790 830 830 2 · 865 2 · 815			7'	4310		23 200	
	5''	3160	31 650				8 ₁ '	4400		22 730	
	4''	3245	30 820				9'	4430		22 570	
	3''	3330	30 030				10'	4510		22 170	
	2''	3425	29 200				10 ₁ '	4560		21 930	
	0''	3640	27 470		11'		4590	21 780			
Fluoreszenz	0'' → 2'	3870	25 840	780 840 850							
	3'	4125	24 240								
	4'	4270	23 420								
	5'	4430	22 570								
Gruppe III'.					Raman-Frequenz 260 cm ⁻¹ .						
Gruppe VI.											
Absorption	0' → 0''	3640	27 470	3 · 855 850 2 · 845 840	Absorption	0' → 5''	3090	32 360	205 255 250 250 250		
						4''	3110	32 155			
	Fluoreszenz	0'' → 3'	4035			24 780	3''	3135		31 900	
		4'	4180			23 930	2''	3160		31 650	
		6'	4495			22 240	1''	3185		31 400	
7'		4865	20 560	0''	3210	31 150					

Frequenz 1355 cm^{-1} als Überlagerung der drei genannten starken Eigenschwingungen auffassen

$$1355 = 1590 - 1475 + 1240,$$

oder auch, wie anfänglich angenommen wurde, sie einer durch die CH_2 -Gruppe des Fluorenmoleküls bedingten Schwingung zuordnen.

Tabelle 4. Wellenlängen in Å und Wellenzahlen in cm^{-1} der Phosphoreszenzbanden der Kristalle des Fluorens bei -180°C .

Raman-Frequenz 1150 cm^{-1} .				Raman-Frequenz 395 cm^{-1} .			
Gruppe I.				Gruppe II'.			
	λ	ν	$\Delta\nu$		λ	ν	$\Delta\nu$
$0'' \rightarrow 0'$	4380	22 830	1180	$0'' \rightarrow 0'$	4680	21 370	410
1'	4620	21 650	1140	1'	4770	20 960	2·380
2'	4875	20 510	1210	3'	4950	20 200	400
3'	5180	19 300	1180	4'	5050	19 800	350
4'	5520	18 120	1130	5'	5140	19 450	400
5'	5890	16 990		6'	5250	19 050	390
Raman-Frequenz 395 cm^{-1} .				7'	5360	18 660	340
Gruppe II.				8'	5520	18 120	2·430
$0'' \rightarrow 0'$	4380	22 830	2·325	10'	5820	17 180	430
2'	4530	22 075	425	11'	5970	16 750	
3'	4620	21 650	420	Raman-Frequenz 395 cm^{-1} .			
4'	4710	21 230	3·420	Gruppe II''.			
7'	5000	20 000	430	$0'' \rightarrow 0'$	4640	21 550	450
8'	5110	19 570	2·380	1'	4740	21 100	2·350
10'	5320	18 800	2·375	3'	5000	20 000	430
12'	5540	18 050	3·376	4'	5110	19 570	3·385
15'	5910	16 920	430	7'	5460	18 320	
16'	6040	16 550					

In Tabelle 2 sind auch die Wellenzahlen der Absorptionsbanden der ersten Gruppe für die Lösung und die Kristalle des Fluorens und für den Dampf eingetragen. Die Wellenzahldifferenzen sind hier nicht mehr so regelmäßig, doch sei betont, daß hier die Banden diffus werden und sich stark überlagern, wodurch die Lage der Intensitätsmaxima verändert wird. Die durch diesen Effekt bedingte Verschiebung kann recht bedeutend sein und genügt zur Erklärung der bei Temperaturänderung auftretenden Verschiebung der Banden. Die Wellenzahldifferenz zwischen der Absorptionsbande $0' \rightarrow 0''$ und der Fluoreszenzbande $0'' \rightarrow 1'$ ist am größten für den dampfförmigen Fluoren und beträgt 1960 cm^{-1} . Die Fluoreszenzbanden im Dampf sind gegen die Fluoreszenzbanden in den Kristallen und in der Lösung nach kurzen Wellenlängen verschoben.

Auch das geschmolzene Fluoren weist Fluoreszenz auf, die Intensitätsmaxima der Banden liegen bei 4580, 4330 und 4170 Å. Die Absorptionsbanden des flüssigen Fluorens wurden nicht untersucht.

Die anderen Bandengruppen. Die Gruppe II und II' umfassen Banden von kleinerer Intensität und der auch im Raman-Effekt auftretenden Wellenzahldifferenz 1025 cm^{-1} . Diese Frequenz tritt in allen Benzolderivaten mit Substituenten in Ortho-Stellung auf. Die Tabelle 2 und Fig. 4 gibt die Wellenlängen λ der zu dieser Gruppe gehörenden Absorptions- und Fluoreszenzbanden. Die Ursache dafür, daß nicht eine Gruppe, sondern zwei von derselben Frequenz auftreten, kann man darin suchen, daß entweder zwei Arten von Fluorenmolekülen vorhanden sind, oder daß vielleicht das Fluorenmolekül nicht ganz symmetrisch ist und den Bindungen der Benzolringe etwas verschobene Elektronenzustände entsprechen. Ähnliches gilt für die Gruppen III und III' mit der Eigenfrequenz 840 cm^{-1} , die der Deformationsschwingung des Benzolringes entspricht.

Die IV. Gruppe mit der Frequenz 510 cm^{-1} enthält nur drei Absorptionsbanden; die V. Gruppe mit der Frequenz 395 cm^{-1} , die von Poświat als Differenz der Frequenzen 1240 bis 840 gedeutet wurde, umfaßt fünf Absorptions- und zwölf Fluoreszenzbanden; die VI. Gruppe mit der Eigenfrequenz 260 cm^{-1} (Deformationsschwingung des Fluorens) sechs Absorptionsbanden.

Auch die Phosphoreszenzbanden lassen sich in Bandengruppen mit den Differenzen 1150 und 395 cm^{-1} einordnen (Tabelle 4). Die Banden der Gruppe $r = 1150\text{ cm}^{-1}$ weisen die größte Intensität auf, die übrigen sind verhältnismäßig schwach. Bemerkenswert ist, daß im Absorptionsspektrum die Eigenfrequenz 1150 cm^{-1} gar nicht auftritt.

Es ist zu erwarten, daß bei weiterer Temperaturniedrigung, zum Beispiel zur Temperatur des verflüssigten Wasserstoffs, die Fluorenbanden noch schärfer aufgelöst sein werden, also noch deutlicher ihre Struktur und die Regelmäßigkeit der Bandenbildung äußern werden.

Allgemeine Bemerkungen. Ein Vergleich der Absorptionsbanden des Fluorens in Kristallform und als Lösung zeigt, daß stärkere Auflösung für reine Fluorenkristalle auftritt, d. h. daß die Einwirkung gleichartiger Moleküle nicht stärker ist als diejenige fremder Moleküle, z. B. des Lösungsmittels. Das scheint auch aus der Beobachtung hervorzugehen, daß die Kristalle stärkere Fluoreszenz als die Lösung aufweisen, und die Lösung bei Zunahme der Konzentration bis zur Sättigung keine deutliche Auslöschung ergibt. Für die am besten untersuchten organischen Farbstoffe

tritt bei Konzentrationsvergrößerung eine deutliche Auslöschung der Fluoreszenz durch den Überschuß der Farbmoleküle auf, die Fluoreszenzbanden verschieben sich nach langen Wellenlängen [siehe die Arbeit von Wrzesińska¹⁾] und die Kristalle weisen nur sehr schwache Fluoreszenz auf, das Spektrum ist stark nach langen Wellenlängen verschoben. Der Ausbeutekoeffizient als Funktion der Konzentration ist bis zu einem gewissen Konzentrationswert konstant, dann nimmt er sehr schnell ab. Im Fluoren sollte man einen anderen Verlauf erwarten: Der Ausbeutekoeffizient müßte einen konstanten Wert für alle möglichen Konzentrationen aufweisen, da keine Auslöschung durch die gleichartigen umgebenden Moleküle stattfindet.

Es ist mit eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski meinen aufrichtigsten Dank für seine wertvollen Ratschläge während der Ausführung dieser Arbeit auszusprechen.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität von Józef Piłsudski.

¹⁾ A. Wrzesińska, *Bul. Acad. Pol. Sc.* 1935, 38.

Messungen an Selenphotoelementen *).

Von **Hans Schweickert** in Erlangen.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 4. März 1938.)

Durch Widerstands- und Kapazitätsmessungen wird eine Grenz- oder Sperrschicht an Selenphotozellen nachgewiesen. Es wird gezeigt, daß die beobachtete Spannung und die elektrische Leistung des Photoelements durch die Eigenschaften der Sperrschicht bestimmt werden. Entgegen der Annahme anderer Forscher ändert sich der Grenzschiwwiderstand bei Belichtung nicht; dieser Nachweis macht es möglich, die Energieverteilung der in die Deck-Elektrode eintretenden Photoelektronen zu bestimmen. Eine Bestätigung der Liandratischen Versuche gelang nicht, doch werden seine theoretischen Ansichten geteilt. Die Quantenausbeute im Kurzschlußstrom übersteigt 0,5, aber nicht 1,0. Über die Materie der Sperrschicht werden einige Versuche angestellt und auf die schädliche Wirkung kleinster Hg-Dampfspuren hingewiesen. *Inhalt:* 1. Fragestellung. 2. Eigenschaften der Grenzschiww im Dunkeln: a) Dunkelkennlinien, b) Kapazitätsmessungen, c) Weiteres über die Grenzschiww. 3. Bedeutung der Grenzschiww für die Leistung des Photoelements: a) Grenzschiww und Leerlaufspannung, b) Temperaturabhängigkeit als Grenzschiww-eigenschaft, c) Unabhängigkeit der Grenzschiww von der Belichtung, d) Energieverteilung der lichtelektrischen Elektronen. 4. Nachprüfung der Beweisführung Liandrats. 5. Quantenausbeute. 6. Das Wesen der Grenzschiww.

1. Fragestellung.

Der „Grenzschiwwphotoeffekt an Halbleitern“ wird im Selenphotoelement technisch viel verwendet und ist in den letzten sieben Jahren ausgiebig experimentell und theoretisch behandelt worden. Eine Zusammenfassung des Schrifttums gibt das Buch von B. Lange: „Die Photoelemente und ihre Anwendung“¹⁾. Trotz aller Untersuchungen können unsere Kenntnisse der wissenschaftlich und technisch bemerkenswerten Erscheinungen noch keineswegs befriedigen. Es scheint daher gerechtfertigt, noch weitere experimentelle Tatsachen dazu beizubringen und im Lichte der verschiedenen theoretischen Vorstellungen zu besprechen. Unter anderem sind folgende Fragen noch umstritten:

1. Welche Bedeutung und Eigenschaften besitzt die Grenzschiww (Isolierschiww, Sperrschicht)?

2. Wie entsteht die Belichtungsspannung?

Wir beschränken unsere Beiträge zu diesen Fragen auf Selenphotoelemente, da diese technisch fast ausschließlich verwendet werden und überdies die daneben noch in Frage kommenden Kupferoxydulphotoelemente schon besser geklärt erscheinen.

*) D 29.

¹⁾ Leipzig, J. A. Barth, 1936. 1. und 2. Teil.

2. Eigenschaften der Grenzschicht im Dunkeln.

Die untersuchten Selenphotoelemente haben folgenden Bau: Auf einer vernickelten Eisengrundplatte (22×40 mm) befindet sich eine rund 80μ dicke, geeignet formierte Schicht metallischen Selen und auf dieser eine lichtdurchlässige, elektrisch genügend leitende Abnahmeelektrode, die am Rande durch eine aufgespritzte Schicht einer leichtflüssigen Legierung zur besseren Ableitung verstärkt ist. Die beleuchtete Fläche ist etwa 5 cm^2 , die elektrische 8 cm^2 .

Zwischen Abnahmeelektrode und Selen befindet sich eine „Grenz- oder Sperrschicht“, deren richtige Ausbildung für die Leistung des Photoelements von größter Bedeutung ist. Die Existenz dieser Grenzschicht wird zum Teil noch bestritten; sie läßt sich aber nachweisen durch Widerstands- und Kapazitätsmessungen.

a) *Dunkelkennlinien.* An etwa 25 Photoelementen maßen wir im Dunkeln die Abhängigkeit des Stromes von einer angelegten Gleichspannung. Im allgemeinen gingen wir nicht über ± 500 mV hinaus, um die bei höheren Spannungen möglichen dauernden Veränderungen der Sperrschicht zu vermeiden. Fig. 1 gibt ein Beispiel in größerem Spannungsbereich. Kennzeichnend ist zweierlei: Die Widerstände sind abhängig von Größe und Richtung der angelegten Gleichspannung. Der Widerstand ist größer, wenn das Selen gegenüber der Deck-Elektrode negativ ist (Sperrichtung) und hat bei 0,3 bis 0,4 Volt einen Höchstwert. Bei positiver Unterlage (Flußrichtung) nimmt der Widerstand mit steigender Spannung erst rasch, dann immer langsamer ab; doch scheint selbst bei 20 Volt noch kein konstanter Wert erreicht zu sein¹⁾.

Das ganze Verhalten kann nicht der 80μ dicken Selenschicht zugeschrieben werden, sondern deutet auf eine wesentlich dünnere Schicht zwischen Selen und Deck-Elektrode hin. Lediglich der nur wenig spannungsabhängige Widerstand oberhalb 20 Volt wird dem Bahnwiderstand der Selenschicht entsprechen²⁾. Als Mittelwert ergab sich hierfür 600 Ohm/cm^2 . Berechnet man daraus einen spezifischen Widerstand der Selenschicht, so ergibt sich etwa 10^5 Ohm cm in Übereinstimmung mit Schrifttumsangaben für Selen³⁾. Der für die Verwendung als Photoelement wichtige Widerstandswert um 0 Volt beträgt 80 bis 400 kOhm/cm^2 und ist daher so gut wie ganz Eigenschaft der Grenzschicht.

¹⁾ F. v. Kö r ö s y u. P. S e l é n y i [Ann. d. Phys. (5) **13**, 719, 1932] nahmen an, daß der Flußwiderstand bei 4 Volt gleich dem Bahnwiderstand gesetzt werden kann. — ²⁾ Vgl. dazu F. P. H e n n i n g e r, Ann. d. Phys. (5) **31**, 337, 1938.

— ³⁾ G. P. B a r n a r d, The Selenium Cell. (London, Constable u. Co., 1930).

b) *Kapazitätsmessungen.* Photoelemente zeigen bei Wechselstrommessungen komplexe Widerstände, die nach Schottky und Deutschmann¹⁾ durch ein Ersatzschema wiedergegeben werden können (Fig. 2a). Wir bestimmten diese komplexen Widerstände in einer Anordnung nach Meyer und Schmidt²⁾ (vgl. Fig. 2b). Die Brückenspannung betrug 20 mV, die Frequenz wurde zwischen 50 und 5000 Hertz verändert. Als

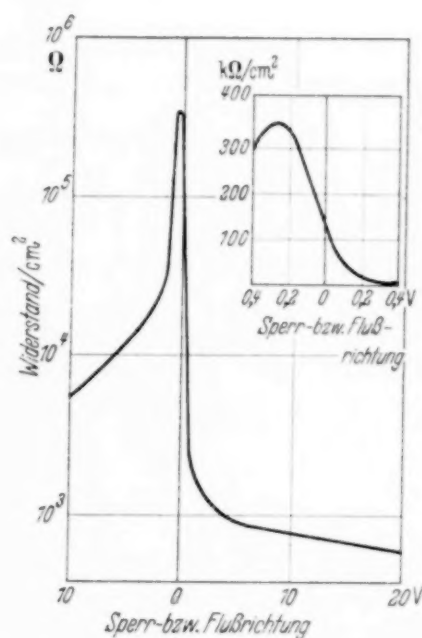


Fig. 1. Spannungs- und Richtungsabhängigkeit des Widerstandes eines Selenphotoelementes.

[Die Nebenfigur zeigt den Verlauf für kleine Spannungen in anderem Maßstabe (Ordinate linear, statt logarithmisch).]

Nullinstrument diente ein zweistufiger Niederfrequenz-Bandverstärker V mit Gleichrichter. In einem Brückenweig war das völlig verdunkelte Photoelement, im anderen befanden sich die Vergleichswiderstände und Parallelkapazitäten.

Aus dem Ersatzschema ergibt sich dann:

$$R_n = R_B + \frac{R_S}{1 + R_S^2 \omega^2 C_S^2} = A,$$

$$\frac{1}{\omega C_n} = \frac{\omega C_S R_S^2}{1 + R_S^2 \omega^2 C_S^2} = B.$$

¹⁾ W. Schottky u. W. Deutschmann, Phys. ZS. **30**, 839, 1929. —

²⁾ W. Meyer u. A. Schmidt, ZS. f. techn. Phys. **14**, 11, 1933.

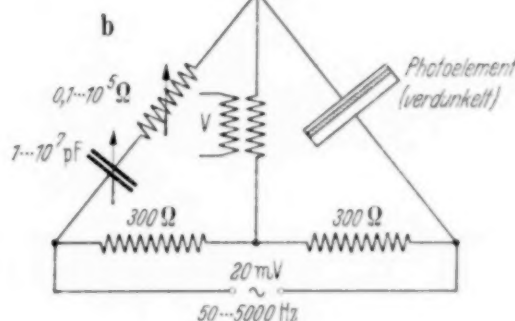
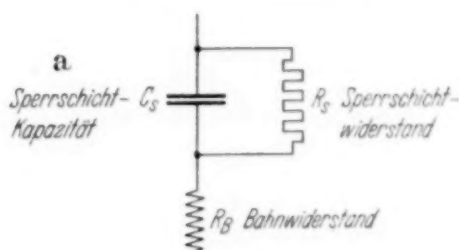


Fig. 2.

- a) Aufbau und Ersatzschaltbild eines Selenphotoelementes,
b) Anordnung zur Messung der Kapazität.

Die gesuchten Werte:

$$C_s = \frac{B}{\omega((A - R_B)^2 + B^2)}, \quad R_s = \frac{(A - R_B)^2 + B^2}{A - R_B}, \quad R_B = \lim_{\omega \rightarrow \infty} R_n$$

wurden in üblicher Weise aus dem Zeigerdiagramm graphisch ermittelt.

Einige Ergebnisse:

Zelle 301	$C_s = 0,032 \mu\text{F}/\text{cm}^2$	$R_B = 2000 \text{ Ohm}/\text{cm}^2$	$R_s = 160 \text{ kOhm}/\text{cm}^2$
302	0,037	2800	128
303	0,035	2600	200
304	0,062	2000	56
XVIII	0,035	1200	210
XIII	0,029	240	6,4

Aus den meistvertretenen Kapazitätswerten von $0,04 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ¹⁾ läßt sich die Dicke der Grenzschicht abschätzen. Bei Annahme einer relativen Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon = 10$ ergibt sich aus $C = \frac{\varepsilon \cdot k \cdot F}{d}$ mit $C = 0,04 \cdot 10^{-6}$ Farad, $F = 10^{-4} \text{ m}^2$, $k = 8,84 \cdot 10^{-12} \text{ Amp} \cdot \text{sek}/\text{Volt m}$, eine Dicke $d = 2 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ oder $0,2 \mu$; ein Wert, der mit den Ergebnissen von Wood²⁾ sehr gut übereinstimmt. Ist ε kleiner, so ist auch die Schicht entsprechend dünner, aber jedenfalls immer noch ein Vielfaches einer Moleküllage. Voraussetzung dieser Dickenangabe ist eine gleichmäßige Verteilung der Grenzschicht über die ganze Selenoberfläche.

Die Bahnwiderstände R_B lassen sich aus dem Ersatzschema nur mit großer Unsicherheit ermitteln, sind aber größenordnungsmäßig mit den aus den Dunkelkennlinien erschlossenen verträglich.

Die Grenzschichtwiderstände R_s dagegen sind außerhalb der Fehlergrenzen liegend kleiner als die mit Gleichspannung bestimmten.

Man wird sich bei einem solchen Vergleich darüber klar bleiben müssen, daß das Ersatzschema den wirklichen Verhältnissen nicht zu entsprechen braucht und jedenfalls eine zu weitgehende Vereinfachung darstellt³⁾.

c) *Weiteres über die Grenzschicht.* Bei einzelnen Zellen war der mit Gleich- oder Wechselspannung gemessene Widerstand sehr klein, bspw. nur $6 \text{ kOhm}/\text{cm}^2$ bei 0 Volt (Zelle XIII). Daß hier trotzdem die Grenzschicht normal ausgebildet ist und nur einzelne leitende Brücken von der Deck-Elektrode zum Selen führen (Haarrisse in der Selenschicht oder Ver-

¹⁾ Die Kapazität des aus den beiden Elektroden und der 80μ dicken Selen-schicht selbst gebildeten Kondensators ist etwa zwei Zehnerpotenzen kleiner.

— ²⁾ L. A. Wood, Rev. of Scient. Instr. 4, 434, 1933. — ³⁾ Vgl. dazu den Verlauf der Temperaturabhängigkeit des Kupferoxyduls bei Schottky u. Deutschmann, a. a. O., S. 843.

bindung am Rande mit der Unterlage), folgt daraus, daß die Kapazität den üblichen Wert hat und kurzzeitiges Anlegen einer hohen Spannung (bis zu 30 Volt in Sperrichtung) den Widerstand auf normale Höhe bringt; offenbar werden die gutleitenden Brücken mit Joulescher Wärme durchgebrannt.

Derartige „Brücken“ scheinen sich gelegentlich auch beim Lagern von Photoelementen bilden zu können. So zeigte Zelle 303 nach drei Monaten für R_s nur noch 12 gegen vorher 200 kOhm/cm², während C_s und R_B unverändert geblieben waren. Kurzes Anlegen von 30 Volt Sperrspannung stellte den früheren Zustand wieder her. In derartigen Fällen war auch die Spannungs- und Richtungsabhängigkeit des Widerstandes sehr stark herabgesetzt.

Daß im Gegensatz zu diesen Erscheinungen der Grenzschicht der Übergang an der Grundplatte (Ni-Se) praktisch sperrschichtfrei ist, haben wir uns auf doppelte Weise gesichert. Erstens schmolzen wir auf eine noch nicht mit Deck-Elektrode versehene Selenschicht eine zweite, vernickelte Grundplatte auf und zweitens ersetzten wir die Deck-Elektrode durch eine im Vakuum aufgedampfte Nickelschicht. In beiden Fällen hatte die Anordnung einen Dunkelwiderstand, der kaum spannungs- und richtungsabhängig war und in seiner Größe dem Bahnwiderstand der Photoelemente entsprach.

An dem Vorhandensein einer materiellen Grenzschicht (Sperrschicht) zwischen Selen und Deck-Elektrode ist nach vorstehendem nicht zu zweifeln.

Eine solche Grenzschicht ist vom Trockengleichrichter her bekannt, und in der Tat ist ja die technische Entwicklung der Selenphotoelemente über die Selengleichrichter gegangen; doch stimmen die günstigsten Eigenschaften der Grenzschicht für beide Verwendungszwecke keineswegs überein. Während für die Gleichrichter ein hohes Stromverhältnis ($J_+ : J_- = \text{Richtfaktor}$) und ein sehr kleiner Flußwiderstand erwünscht sind, ist für die Photoelemente das Richtverhältnis belanglos. Die von uns untersuchten erreichen bei 500 mV höchstens einen Richtfaktor 300 gegenüber 5000 bei Selentrockengleichrichtern.

3. Bedeutung der Grenzschicht für die Leistung des Photoelements.

a) *Grenzschicht und Leerlaufspannung.* Bei einem Photoelement unterscheidet man¹⁾ den Kurzschlußstrom J_0 und die Leerlaufspannung E_∞ .

¹⁾ O. v. Auwers u. H. Kerschbaum, Ann. d. Phys. (5) 7, 129, 1930.

Für die praktische Verwendung ist vor allem die maximale elektrische Leistung N von Bedeutung.

Der Kurzschlußstrom wird der Lichtintensität proportional angenommen und beobachtete Abweichungen werden durch den nicht zu vermeidenden Bahn- und Elektrodenwiderstand erklärt. In Fig. 3 ist der erhaltene Photostrom bei verschiedenen Beleuchtungsstärken in Abhängigkeit vom äußeren

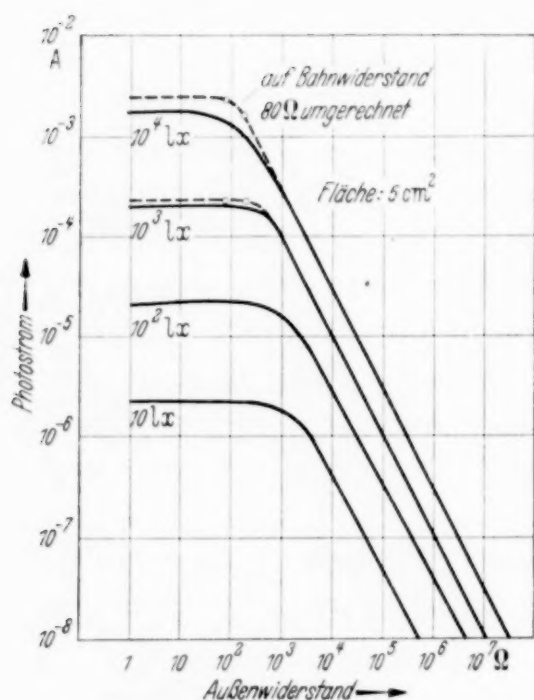


Fig. 3. Abhängigkeit des Photostromes vom Außenwiderstand. Strenge Proportionalität des Kurzschlußstromes zur Beleuchtungsstärke bei Berücksichtigung des Bahnwiderstandes (80 Ohm).

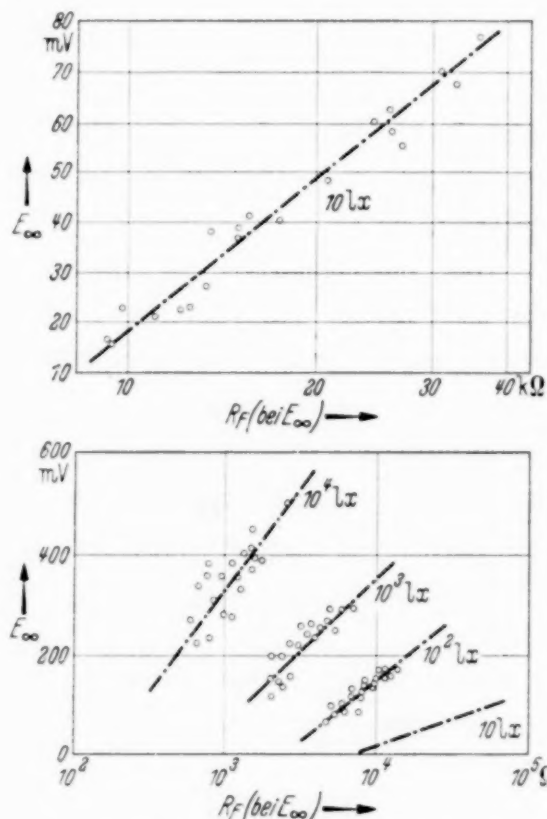


Fig. 4. Zusammenhang zwischen Leerlaufspannung E_{∞} und dem Flußwiderstand R_F bei dieser Spannung, gemessen an 20 SAF-Selenphotoelementen für verschiedene Lichtintensität.

Widerstand eingetragen. Außerdem ist daraus ersichtlich, daß bei Berücksichtigung des Bahnwiderstandes ($R_B = 80$ Ohm) kein Widerspruch gegen genaue Proportionalität von Kurzschlußstrom und Beleuchtungsstärke selbst bei 10^4 Lux besteht.

Die Leerlaufspannung fassen wir in Übereinstimmung mit Auwers und Kerschbaum als Produkt eines Elektronenrückstromes J und eines Grenzschichtwiderstandes R_F auf. Während die Kurzschlußströme im wesentlichen eine Eigenschaft der Selschicht sind und bei den von uns gemessenen Zellen sich nicht stark voneinander unterscheiden, ist die Grenzschicht von größter Bedeutung für die auftretende Spannung und damit

auch für die zu entnehmende elektrische Leistung. Wir belegen diesen Zusammenhang mit Fig. 4. Sie zeigt, daß die bei einer bestimmten Beleuchtungsstärke gemessene Leerlaufspannung mit dem Logarithmus des für dieselbe Spannung im Dunkeln bestimmten Flußwiderstandes linear ansteigt. Die Streuung der Meßpunkte beruht auf Unterschieden im Kurzschlußstrom.

Dagegen besteht zwischen besserer oder schlechterer Gleichrichtung der Photoelemente und ihrer Leerlaufspannung keine enge Beziehung, wie Fig. 5

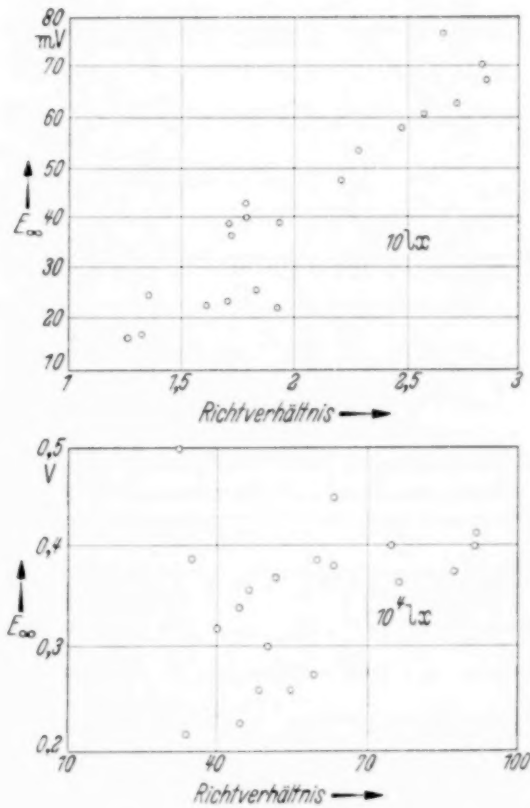


Fig. 5. Leerlaufspannung und Richtverhältnis für diese Spannung bei 10 und 10^4 Lux, gemessen an 20 SAF-Selenphotoelementen.

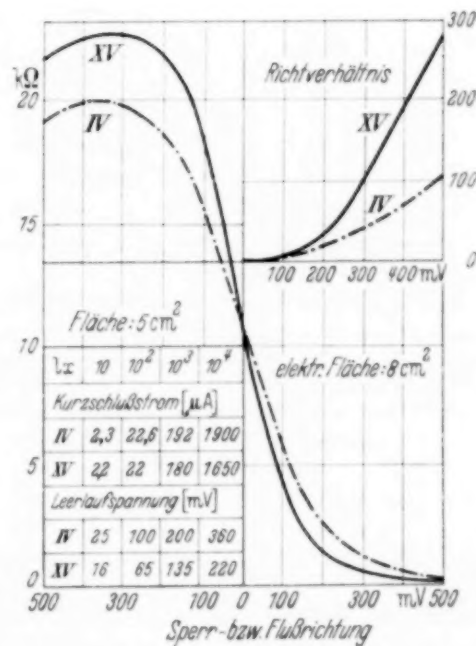


Fig. 6. Beispiel für die Abhängigkeit der Leerlaufspannung von der Größe des Flußwiderstandes. Kein unmittelbarer Zusammenhang der Lichtleistung mit der Güte der Gleichrichtung.

zeigt. Wir stimmen damit Roy Pochon¹⁾, Lange²⁾, Liandrat³⁾ u. a. darin zu, daß die Gleichrichtung und die Photospannung nur mittelbar, nicht aber grundsätzlich verknüpft sind. Wie ausschließlich dagegen die Leerlaufspannung und der Flußwiderstand der Sperrschicht zusammengehören, zeigt Fig. 6. Dort sind zwei Photoelemente verglichen, die einen fast gleichen Kurzschlußstrom und bei 0 Volt auch etwa gleichen Wider-

¹⁾ Roy Pochon, Bull. de la Soc. Franç. des Electr., Dez. 1934, S. 1202.

— ²⁾ B. Lange, a. a. O. S. 37. — ³⁾ G. Liandrat, a. a. O. S. 6.

stand haben. Da jedoch der Flußwiderstand bei XV mit steigender Spannung rascher abfällt als bei IV, ist die Leerlaufspannung für höhere Lichtintensitäten merklich geringer als bei IV.

Unter Voraussetzung gleichen Kurzschlußstromes ist also allein die Höhe des Flußwiderstandes, d. h. eine Eigenschaft der Grenzschicht, maßgebend für die abgebbare Leistung. Fig. 7 gibt für zwei Photoelemente den Zusammenhang von Leistung und Außenwiderstand für verschiedene

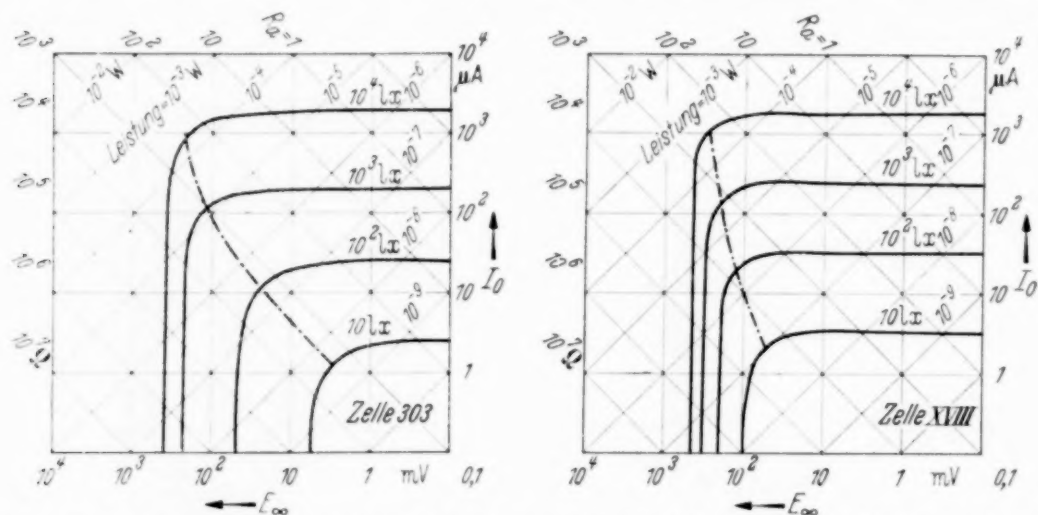


Fig. 7. Leistungen zweier Photoelemente mit unterschiedlichen Flußwiderständen, gemessen durch Veränderung des Außenwiderstandes R_a bei verschiedenen Beleuchtungsstärken.

Max. Leistung für	Zelle XVIII	Zelle 303
10 Lux	$1 \cdot 10^{-7}$ Watt bei 25 kOhm	$3 \cdot 10^{-9}$ Watt bei 2100 Ohm
10^2 "	$2,6 \cdot 10^{-6}$ " " 6,6 "	$3 \cdot 10^{-7}$ " " 1900 "
10^3 "	$2,6 \cdot 10^{-5}$ " " 1 "	$1,6 \cdot 10^{-5}$ " " 1000 "
10^4 "	$3 \cdot 10^{-4}$ " " 0,33 "	$2,6 \cdot 10^{-4}$ " " 300 "

Beleuchtungsstärken wieder. Man erkennt, daß der günstigste Außenwiderstand nicht nur für verschiedene Elemente, sondern auch für verschiedene Beleuchtungsstärken sehr verschieden ist. Der Grund dafür ist die Spannungsabhängigkeit des Flußwiderstandes. Bei der technischen Verwendung und bei jedem Vergleich ist diesem Umstand Rechnung zu tragen.

b) *Temperaturabhängigkeit eine Grenzschichteigenschaft.* Bekanntlich steigt die Leistung eines Selenphotoelements mit sinkender Temperatur zunächst an. Diese Änderung hat mit der lichtelektrischen Wirkung nichts zu tun, sondern wird durch die Temperaturabhängigkeit des Grenzschichtwiderstandes hervorgebracht¹⁾. Fig. 8 zeigt, daß der Kurzschlußstrom zwischen 0° und $+46^\circ\text{C}$ ganz temperaturunabhängig ist, während die

¹⁾ Vgl. dazu A. Mittmann, ZS. f. Phys. **88**, 368, 1934; L. Bergmann u. R. Pelz, ZS. f. techn. Phys. **7**, 182, 1937; J. K. Putzeiko, Journ. techn. Phys. **7**, 10, 1937.

Leerlaufspannung mit steigender Temperatur abnimmt, und zwar fast genau entsprechend dem sinkenden Flußwiderstand für diese Spannung. Auf die außerdem eingetragene Kurve J kommen wir in d) zurück.

c) *Unabhängigkeit der Grenzschicht von der Belichtung.* Verschiedentlich ist behauptet worden, daß der Widerstand der Grenzschicht bei Selenphotoelementen durch Belichtung herabgesetzt werde (Körösy und Selényi, Liandrat, Lange). Bei der von Lange bevorzugten Elektronendiffusionstheorie ist die lichtelektrische Wirkung in der „Isolierschicht“ sogar eine wesentliche Grundlage seiner theoretischen Vorstellungen. Wir glauben diese Annahme auf folgende einfache Weise widerlegt zu haben:

Wird ein Photoelement mit Wechsellicht (1500 Hertz) belichtet, so entsteht eine bestimmte Wechselstromleistung, die mit einem Verstärker gemessen werden kann. Überlagert man ein Gleichlicht, so ändert sich der Wechselanteil des Kurzschlußstromes nicht, dagegen nimmt die Wechselspannung und auch die an den Verstärker abgegebene Wechsellleistung ab, wie schon Bergmann¹⁾ beschrieben hat. Die Deutung hierfür ist aber nicht eine Widerstandsabnahme der Grenzschicht durch Belichtung, sondern eine Abnahme des Flußwiderstandes durch die vom Gleichlicht hervorbrachte Spannung. Ersetzten wir nämlich die vom Gleichlicht allein hervorbrachte Spannung durch eine gleich große mittels Spannungsteiler, so sank der Wechsellichteffekt genau auf denselben Betrag. Gleichlicht und Wechsellicht wurden im Verhältnis 5 : 1 und 1 : 10 verändert, stets wurde die Wechselspannung durch Gleichlicht und durch entsprechende Dunkelspannung in gleicher Weise herabgesetzt. Die Meßgenauigkeit betrug 3%. Die Messung selbst läßt sich am besten an einem Beispiel erläutern: Die Zelle 301 wurde mit Wechsellicht der Frequenz 1500 Hertz belichtet. Ein Gleichstrominstrument zeigte einen Kurzschlußstrom von $75 \mu A_{eff}$ an. Die mit Elektrometer gemessene Spannung betrug $258 mV_{eff}$. Nun wurde

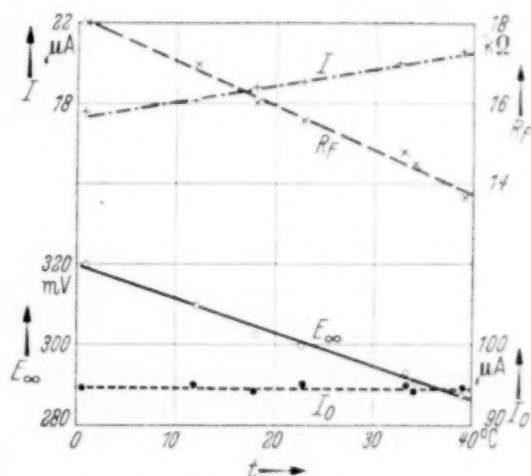


Fig. 8. Temperaturabhängigkeit von Leerlaufspannung E_{∞} und Flußwiderstand R_F im Bereich von 0 ... 40° C.

J_0 = Kurzschlußstrom,
 J = Elektronenrückstrom E_{∞}/R_F .

¹⁾ L. Bergmann, Phys. ZS. **33**, 516, 1932.

die Zelle mit demselben Gleichlicht allein belichtet und ein Kurzschlußstrom von $45 \mu\text{A}$ und eine Spannung von 202 mV erhalten. Bei gleichzeitiger Belichtung mit Wechsel- und Gleichlicht sank die mit dem Verstärker (Eingangswiderstand 10^6 Ohm) gemessene Spannung auf 240 mV , die am Elektrometer ablesbare Gesamtspannung war 300 mV . Darauf wurde das Gleichlicht ersetzt durch eine so große Dunkelspannung, daß die Gesamtspannung wieder 300 mV betrug. Die mit dem Verstärker gemessene Wechselspannung war wie bei Gleichlichtüberlagerung wieder 240 mV .

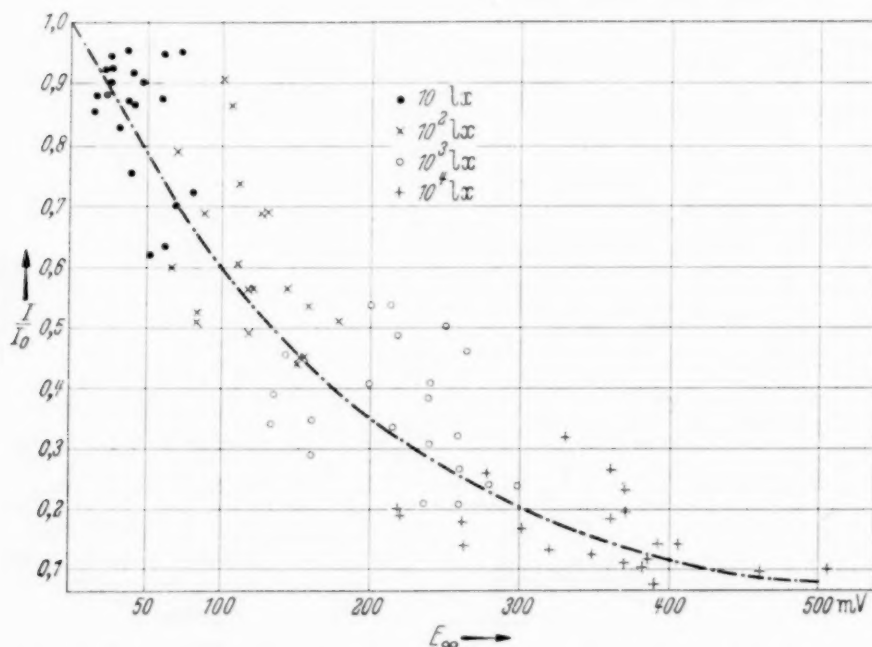


Fig. 9. Energieverteilung der Elektronen. $E_\infty = f(J/J_0)$ für 20 verschiedene Photoelemente.

Nach Abschaltung des Wechsellichtes konnte für die Dunkelspannung 202 mV ermittelt werden; das ist dieselbe Spannung, die durch das Gleichlicht allein hervorgebracht worden war.

d) *Energieverteilung der lichtelektrischen Elektronen.* Das vorstehende Ergebnis erlaubt nun eine Beantwortung weiterer Fragen: Wenn nämlich der Flußwiderstand vom Licht nicht beeinflußt wird, so ist nach der oben gegebenen Deutung der Leerlaufspannung der Elektronenstrom $J = E_\infty/R_F$ (vom Selen in die Deck-Elektrode und zurück). Dieser so berechnete Strom J bleibt nun hinter dem Kurzschlußstrom J_0 zurück, und zwar einmal um so mehr, je höher E_∞ ist, außerdem in einem von Element zu Element verschiedenem Betrage (vgl. Fig. 9). Die Abnahme von J gegen J_0 fassen wir auf als Folge einer Energieverteilung der Elektronen; diese Energie wird teils zur Überwindung der Sperrschicht, zum größeren Teil

aber zur Überwindung der Gegenspannung benötigt. Das Sinken der Gegenspannung ist dann der Grund dafür, daß der Strom J im Gegensatz zum temperaturunabhängigen Kurzschlußstrom J_0 mit steigender Temperatur etwas wächst (Fig. 8).

Für drei verschiedene Zellen haben wir diese Zusammenhänge genauer untersucht, und zwar jeweils für langwelliges (600 m μ) und kurzwelliges (436 m μ) Licht. Das Ergebnis bringt Fig. 10. Ein Unterschied in der Leerlaufspannung für langwelliges und kurzwelliges Licht ist wiederholt

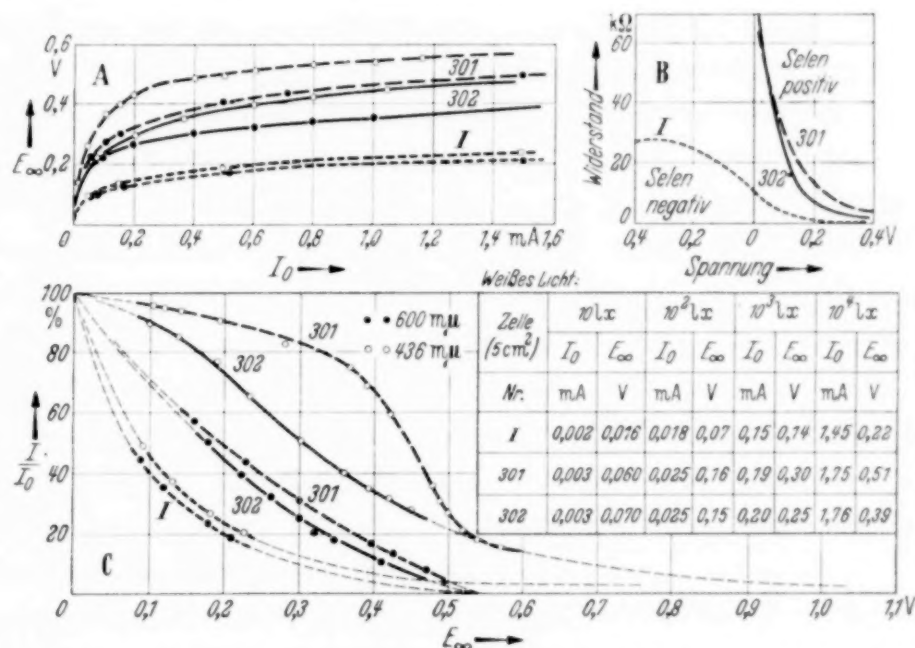


Fig. 10. A Leerlaufspannung und Kurzschlußstrom für rotes und blaues Licht. B Dunkelkennlinien. C Energieverteilung der lichtelektrischen Elektronen.

gesucht und von Körösy und Selényi¹⁾ angegeben worden. In unserer Darstellung scheint aber das Wesentliche viel deutlicher zum Ausdruck zu kommen.

Wir sehen, daß der Elektronenübertritt vom Selen in die Deck-Elektrode mit steigender Gegenspannung für kurzwelliges Licht langsamer abnimmt, als für langwelliges. Man könnte dieses Verhalten dadurch deuten, daß die Lichteindringungstiefe für lange und kurze Wellen verschieden ist und dadurch sowohl die Ursprung eines Konzentrationselementes bei stark absorbierten Wellen größer, wie auch die Energieverluste im Selengitter kleiner sind. Wir bevorzugen jedoch eine Auffassung im Sinne der lichtelektrischen Gleichung $\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - A$ (Ablösearbeit $A = h\nu_0$). In dieser Deutung schließen wir,

¹⁾ F. v. Körösy u. P. Selényi, Ann. d. Phys. (5), **13**, 719, 1932.

1. daß nur für einen verschwindenden Bruchteil der lichtelektrisch ausgelösten Elektronen nur die Ablösearbeit $h\nu_0$ (ν_0 = langwellige Grenzfrequenz) gilt, während die große Mehrzahl fester gebunden ist:

2. daß auch bei Überwindung der Grenzschicht (in Sperrichtung) noch Energieverluste eintreten: letzteres schließen wir aus der großen individuellen Verschiedenheit der Abnahme von J/J_0 bei gleichem J_0 , also anscheinend gleicher Beschaffenheit der emittierenden Selschicht.

Aus der Fig. 10c ist noch folgendes ersichtlich: Die Kurven für rotes und die für blaues Licht scheinen je einem Grenzwert zuzustreben, der bei den „roten“ Kurven sehr nahe erreicht wird und ungefähr bei 520 mV liegt. Diese Grenze ist durch die Spannung bedingt, bei der die kinetische Energie der am festesten gebundenen Elektronen genau so groß ist, wie die potentielle des elektrischen Gegenfeldes. Wir selbst haben die langwellige Grenze unserer Zellen nicht bestimmt, doch dürfen wir annehmen, daß die im Schrifttum angegebenen Werte von 0,8 bis 0,85 μ auch in unserem

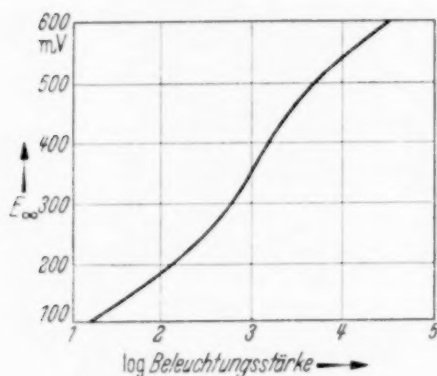


Fig. 11. Leerlaufspannung in Abhängigkeit vom Logarithmus der Beleuchtungsstärke (Lux).

Falle zutreffen werden. Bei Gültigkeit der lichtelektrischen Gleichung errechnet sich daraus für die Haltespannung V_0 bei einer Wellenlänge $\lambda = 600 \text{ m}\mu$ ein Wert von 530 mV, der fast zu gut mit dem aus der Fig. 10c erhaltenen Grenzwert übereinstimmt. Dieser Wert würde für Licht der Wellenlänge 600 $\text{m}\mu$ der theoretisch erreichbaren Leerlaufspannung entsprechen; doch wird diese praktisch deswegen nicht erreicht werden können, weil der Flußwiderstand mit steigender

Spannung abnimmt und außerdem gleichzeitig jeder Zuwachs des Rückstromes mit sehr starker Erhöhung der Beleuchtungsstärke erkauft werden müßte. Für blaues Licht wird deshalb praktisch nur die halbe theoretisch erreichbare Spannung von $V_0 = 1,3 \text{ Volt}$ erhalten.

Trägt man, wie in Fig. 11, die Leerlaufspannung gegen den Logarithmus der Beleuchtungsstärke auf, so ergibt sich eine S-förmige Kurve. Diese hat Lange auf Grund der von ihm vertretenen Vorstellung vom Photoelement als Elektronenkonzentrationselement durch lichtelektrische Absorption im Selen und in der Grenzschicht und eine Erschöpfung der Zentren bei hohen Beleuchtungsstärken zu erklären versucht. Wir sehen, daß derartige Annahmen völlig unnötig sind.

4. Nachprüfung der Beweisführung Liandrats.

Liandrat hat in einer umfangreichen Arbeit¹⁾ eine Theorie der Selenphotoelemente gegeben und diese experimentell gestützt. Bei der großen grundsätzlichen Bedeutung dieser Untersuchung haben wir versucht, seine entscheidenden experimentellen Angaben nachzuprüfen.

Wir haben also die spektrale Verteilung der Photoelemente mit Wechsellicht für verschiedene Vorspannungen bestimmt. Dazu lieferte uns ein Doppelmonochromator mit Hg-Bogenlampe einwelliges Licht; vermittels Lochscheibe wurden Lichtfrequenzen von 200 bis 1500 Hertz hergestellt. Der Niederfrequenz-Bandverstärker hatte nur 10 Ohm Anpassungswiderstand, um sicher intensitätsproportionale Ströme zu erhalten. Die Intensität der eingestrahlten Quecksilberlinien wurde mit Thermoelement und Schleifengalvanometer bestimmt. Fig. 12 gibt die Meßergebnisse für gleiche auffallende Intensität wieder. Der Verlauf entspricht dem von Kerschbaum²⁾ für Cu_2O angegebenen.

Liandrat hat den Kurvenverlauf durch folgende Überlegungen gedeutet: Er nimmt an im Sinne der Sperrschichttheorie, daß die Elektronen eine von der Wellenlänge des auffallenden Lichtes abhängige kinetische Energie besitzen. Bei Auftreten einer äußeren Gegenspannung wird die Anzahl der ins Metall gelangenden Elektronen abnehmen, bis bei einer bestimmten Haltespannung V_0 überhaupt keine Elektronen mehr gegen diese anlaufen können. Man würde also, wenn keine sekundären Erscheinungen auftreten würden, eine Abnahme des Photostromes bei Bremspannung bis auf Null beobachten müssen. In Wirklichkeit hat man aber immer noch den Strom zu berücksichtigen, der durch die äußere Spannung in umgekehrter Richtung fließt. Für diesen enthält aber der äußere Kreis einen durch die Kapazität der Sperrschicht bedingten frequenzabhängigen Widerstand. Die in Richtung Grundplatte \rightarrow durchsichtige Elektrode im Außenkreis fließenden Elektronen erhalten dadurch gegenüber denjenigen, die vermöge ihrer kinetischen Energie durch die Sperrschicht fliegen können, eine Phasenverschiebung φ , die selbst bei gleicher Amplitude der beiden entgegengesetzten Elektronenströme ein völliges Verschwinden des Gesamtstromes unmöglich macht. Die Begründung für das Auftreten einer Phasenverschiebung kann auch etwas anders formuliert werden. Die Elektronen, die gegen die Außenspannung wegen ihrer geringen kineti-

¹⁾ G. Liandrat, Beitrag zur Theorie der photoelektrischen Erscheinungen in Grenzschichten elektronischer Halbleiter. Thèse, Paris 1935. —

²⁾ H. Kerschbaum, Naturwissensch. 18, 832, 1930.

schen Energie nicht mehr anlaufen können, laden zuerst die Kapazität der Sperrschicht auf, um dann mit einer gewissen Verzögerung über den Außenkreis wieder abzufließen. Die dadurch hervorgerufene Phasenverschiebung

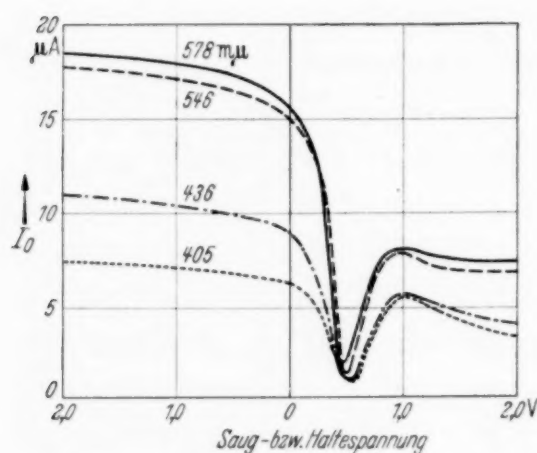


Fig. 12 Spektrale Verteilung bei Vorspannung bezogen auf gleiche Intensität des auftreffenden Lichtes. (Saugspannung: Selen negativ; Haltespannung: Selen positiv.) Lichtfrequenz 200 Hertz.

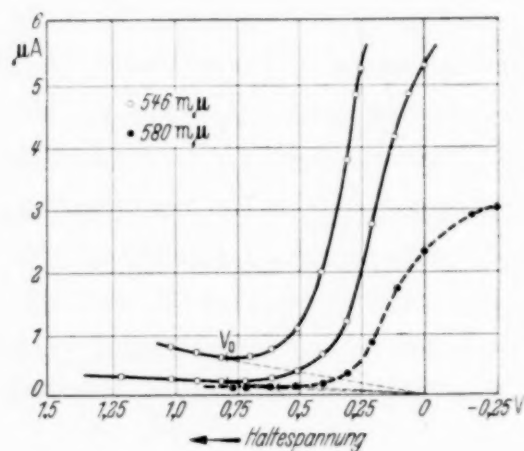


Fig. 13. Kurzschlußstrom bei Wechsellicht mit Haltespannung nach Liandrat. Lichtfrequenz 300 bis 1000 Hertz.

läßt sich unter Annahme des in Fig. 2a gezeichneten Ersatzschaltbildes errechnen. Es wird

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{R_s^2}{R_B \left(\frac{1}{\omega C_s} + R_s^2 \omega C_s \right) + \frac{R_s}{\omega C_s}}$$

φ selbst wird wegen der Veränderlichkeit von R_s und C_s mit der Spannung also ebenfalls von dieser abhängen.

Bei $\varphi = 0$ ($R_s = 0$) würde ein völliges Verschwinden des Photostromes eintreten, wenn die beiden Amplituden ($J_1 = J_2$) der sich kompensierenden Ströme gleich sind.

Bei $\varphi = \frac{\pi}{2}$ ($R_s \rightarrow \infty$) würde der Gesamtstrom $J = \frac{1}{\pi} \cdot J_1 \cdot \sqrt{2}$

für $J_1 = J_2$ betragen. Beide Fälle sind aber nur Grenzwerte; in Wirklichkeit wird das Minimum zwischen diesen liegen und von der Frequenz abhängen. Nun gibt aber Liandrat einen bestimmten Verlauf an (vgl. Fig. 13) und entnimmt aus diesem eine Bestätigung der theoretischen Vorstellung $\frac{1}{2} m u^2 = h \nu - A$. Wir haben den von Liandrat angegebenen Verlauf nicht finden können (Fig. 14). Nur bei einer Lichtfrequenz von rund 1500 Hertz entsprechen unsere Ergebnisse einigermaßen den von Liandrat angegebenen. Dann erscheint aber die Übereinstimmung mehr

als Zufall und wir glauben daher, daß Liandrats Schlußweise nicht stichhaltig ist. Mit dieser Beweisführung soll aber keineswegs gesagt sein, daß die theoretischen Vorstellungen selbst unrichtig sind. Wir halten sie nach wie vor für die wahrscheinlichsten.

Unsere Kurven liefern übrigens einen eindrucksvollen Beitrag zum Wert spektraler Verteilungen. Je nach der angelegten Spannung kann man alle Möglichkeiten erhalten, und da bei höheren äußeren Widerständen je nach Lichtintensität verschiedene Gegenspannungen (bis zu einigen Zehntel Volt) entstehen, können schon ohne Hilfsspannung verschiedene spektrale Verteilungen erhalten werden.

5. Quantenausbeute.

Es ist von allgemeiner Bedeutung, die Größe der Quantenausbeute des Kurzschlußstromes zu kennen. Wir bestimmten den Lichtstrom einer Natriumdampflampe — praktisch nur $\lambda = 589 \text{ m}\mu$, da ein Wasserfilter die langwellige Strahlung wegnahm — durch Vergleich mit einer Hefner-Lampe in absolutem Maß mit einem Thermoelement und ermittelten den von diesem Lichtstrom erzeugten Kurzschlußstrom (Schleifengalvanometer 8 Ohm).

Die Ausbeute von 20 gemessenen Zellen, auf *auffallende* Energie bezogen, war 0,3 bis 0,5 Elektron je $h\nu$; wie groß die Lichtverluste in der Deck-Elektrode sind, läßt sich schwer schätzen (Elektronenverluste werden bei Kurzschlußstrom zu vernachlässigen sein). Eine entsprechende Schicht auf Glas aufgebracht, läßt rund 60% des auffallenden Lichtes durch, im Kontakt mit Selen können die Verluste geringer sein. Genaue Messungen der Quantenausbeute an Selenphotoelementen sind hier von A. Schröppel ausgeführt worden¹⁾. Sie zeigen noch sicherer als unsere, daß, auf absorbiertes Licht bezogen, auch ohne äußeres Feld eine Quantenausbeute

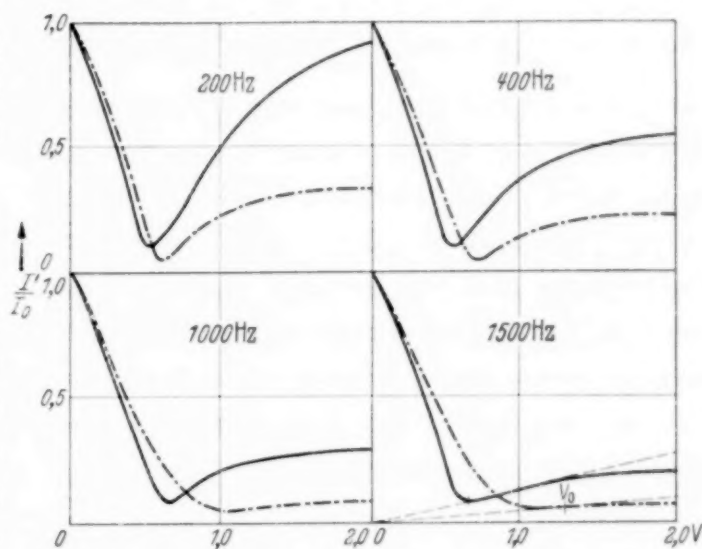


Fig. 14. Kurzschlußstrom bei Wechsellicht mit Haltespannung für — rotes (600 $\text{m}\mu$) und - - - - - blaues (440 $\text{m}\mu$) Licht bezogen auf gleichen Kurzschlußstrom.

Änderung der Lichtfrequenz von 200 bis 1500 Hertz.

¹⁾ Die Arbeit erscheint in den Erlanger Berichten, Bd. 69, 1938.

0,5 überschritten wird, dagegen eine Überschreitung des Wertes 1,0 in keinem Falle beobachtet ist. Dies ist wichtig im Hinblick auf gegensätzliche Ansichten im Schrifttum.

6. *Das Wesen der Grenzschicht.*

Die bisherigen Ausführungen haben gezeigt:

1. Die Sperrschicht ist notwendig, um dem Photoelement elektrische Leistung entnehmen zu können.
2. Der Flußwiderstand soll so hoch wie möglich sein.
3. Die Verluste in der Sperrschicht sollen möglichst klein sein.

Daraus ergibt sich, daß ein Photoelement keineswegs dadurch entsteht, daß auf einen Stoff mit starker innerer lichtelektrischer Wirkung — beispielsweise Selen — eine lichtdurchlässige, leitende Deckschicht in inniger Berührung aufgebracht wird; vielmehr muß zwischen dem Halbleiter und der Deckschicht eine Sperrschicht mit bestimmten Eigenschaften vorhanden sein. Es genügt keineswegs eine Isolierschicht beliebiger Art einzuschalten, da regelmäßig eine Erfüllung von 2 im Widerspruch zur Forderung 3 steht.

Wir fragen uns daher, ob sich etwas über die Natur der Sperrschicht bei guten Photoelementen sagen läßt.

Während bei Cu_2O -Photoelementen (und Gleichrichtern) mit guten Gründen angenommen wird, daß die Sperrschicht aus reinem (sauerstoff-freiem) Kupferoxydul besteht, finden sich für Selenphotoelemente im Schrifttum sehr verschiedene Auffassungen.

a) Görlich¹⁾ gibt an, daß die Zellenempfindlichkeit verschieden ausfällt, je nachdem die Kathodenzerstäubung der Deck-Elektrode in Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff oder Argon erfolgt: Luft ist am günstigsten. Er schließt daraus auf eine Sperrschicht aus adsorbiertem Gas.

b) Freivert²⁾ glaubt eine Stütze dieser Auffassung in seiner Beobachtung zu sehen, daß nichtlackierte Photoelemente im Hochvakuum innerhalb weniger Stunden ihre Empfindlichkeit verlieren, wobei gleichzeitig der Widerstand von 1000 auf 1,5 Ohm sinkt.

Wir konnten diese Beobachtung auf eine von diesen Forschern nicht erkannte Fehlerquelle zurückführen:

Werden lackierte und unlackierte Selenphotoelemente in ein Vakuum von 10^{-4} Torr gebracht, wobei aller Quecksilberdampf mit flüssiger Luft

¹⁾ P. Görlich, ZS. f. techn. Phys. **9**, 271, 1935. — ²⁾ S. Freivert, Techn. Phys., USSR. **3**, 266, 1936.

sorgfältig ausgefroren ist oder zur Evakuierung eine dreistufige Öldiffusionspumpe verwendet wird, so zeigt sich auch nach 50 Stunden Lagerung noch keine Veränderung; befinden sie sich jedoch im Anschluß an eine Quecksilberpumpe ohne Zwischenschaltung flüssiger Luft, so hatten nicht-lackierte Photoelemente nach 4 Stunden bei arbeitender und 12 Stunden bei kalter Pumpe ihre Lichtempfindlichkeit verloren. Selbst der geringfügige Hg-Dampfdruck, der bei Ausfrieren mit fester Kohlensäure noch bleibt, macht sich noch schädlich bemerkbar, wie der folgende Vergleich zeigt:

	Vorher	Nachher ¹⁾
Empfindlichkeit bei 10^4 Lux .	$E_{\infty} = 220$ mV $J_0 = 1020$ μ A	$E_{\infty} = 68$ mV $J_0 = 810$ μ A
Sperrwiderstand bei 0,1 Volt .	216 kOhm/cm ²	8 kOhm/cm ²
Kapazität C_s	0,021 μ F/cm ²	0,019 μ F/cm ²
Bahnwiderstand R_B	1,9 kOhm/cm ²	1,5 kOhm/cm ²
Sperrschichtwiderstand R_s . .	52 kOhm/cm ²	4,5 kOhm/cm ²

Wir deuten diese Veränderungen dahin, daß der Angriff des Quecksilberdampfes vor allem die Sperrschicht betrifft. Die geringe Änderung der Kapazität bei starker Abnahme des Widerstandes spricht für die Bildung gutleitender Brücken. Die geringe Abnahme des Kurzschlußstromes um 20% kann, wenigstens zum Teil, darauf beruhen, daß der Bahnwiderstand schon dem Sperrschichtwiderstand vergleichbar wird, zum Teil können aber auch schon Veränderungen des Selen selbst vorliegen. Sowohl amorphes, wie auch formiertes, graues Selen reagieren rasch mit Quecksilberdampf. Eine Stange amorphen Selen und eine Platte grauen Selen bei Zimmertemperatur 12 Stunden in einem Vakuum von etwa 1 Torr in der Nähe eines Hg-Tropfens gelagert, zeigten eine Widerstandsabnahme auf $\frac{1}{100}$ des vorher gemessenen Widerstandes. Die Veränderung war nur oberflächlich, denn nach Abschmiegeln von etwa 0,1 mm ergaben sich wieder die ursprünglichen Werte.

Die Deutung der Sperrschicht als Gasadsorptionsschicht läßt sich also durch die Evakuierungsversuche nicht mehr stützen.

Der Einfluß des Quecksilberdampfes spricht eher für eine Schicht aus nichtleitender Selenmodifikation (amorph oder kristallin). Wir können aber hierfür bisher keine weiteren Beweise vorbringen.

¹⁾ 3 Stunden im Vakuum bei einem Hg-Dampfdruck — 79° C entsprechend.

c) Im Schrifttum ist außer der Gasadsorptionsschicht auch eine Selenidschicht oder eine Selenoxydschicht als möglich angesehen worden.

Für Selenoxyd spricht nach Görlich¹⁾ die Zweckmäßigkeit, die Deck-Elektrode in sauerstoffhaltigem Gas — allerdings nicht reinem Sauerstoff — aufzustäuben; ferner der Umstand, daß bis auf die Bestäubung fertige Zellen beim Lagern in destilliertem Wasser dessen Leitfähigkeit erhöhen. Im Gegensatz dazu haben wir bei selbst zweitägiger Lagerung von formierten Platten nach sorgfältiger Abdeckung aller Metallteile mit Paraffin keine Leitfähigkeitsänderung des destillierten Wassers feststellen können.

Weiteres über die Natur der Sperrschicht werden wir demnächst berichten.

Dem Vorstand des Physikalischen Instituts der Universität Erlangen, Herrn Prof. Dr. B. Gudden, bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für wertvolle Ratschläge bei der Durchführung zu großem Dank verpflichtet.

Für die Überlassung der Photoelemente und für Gewährung weiterer tatkräftiger Unterstützung haben wir der Süddeutschen Apparatefabrik Nürnberg, insbesondere Herrn Direktor Körber, herzlich zu danken; den Linde-Eiswerken G. m. b. H., Nürnberg, für die kostenlose Lieferung der erforderlichen flüssigen Luft, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Nürnberger Sonderfonds für die Bereitstellung notwendiger Apparate.

¹⁾ P. Görlich, ZS. f. Phys. **106**, 374, 1937.

Erwiderung

auf die Bemerkungen des Herrn Aurel Ionescu¹⁾ zu meinem Aufsatz²⁾: Beiträge zum Studium über die Natur der oszillierenden Funkenentladung.

Von **Ilie Purcaru**, Bukarest.

(Eingegangen am 2. April 1938).

Die Ausführungen des Herrn A. Ionescu sind unbegründet, wie sich aus folgendem ergibt:

1. Meine Funkenbilder sind bei kleinen Kapazitäten und bei Filmgeschwindigkeiten von 200 m/sec schärfer als bei Feddersen. Die zu wählende Drehgeschwindigkeit des Spiegels bzw. des Films ist durch die übergelende Elektrizitätsmenge bzw. durch die Lichtintensität des Funkens bestimmt.

2. Bei kleinen Kapazitäten ist die Breite der Aufnahmen kleiner, da die übergelende elektrische Energie geringer ist. Trotzdem läßt sich mit den heute sehr vervollkommenen Methoden die Entladungsdauer noch hinreichend genau messen. Ungleichförmigkeiten der Aufnahmen sind durch die bekanntlich unvermeidbaren Ungleichmäßigkeiten in den Funken bedingt.

3. Die Schärfe des Funkens ist Grundbedingung für die Deutlichkeit des Bildes. Die von mir mit kleinen Kapazitäten erzielten Bilder sind schärfer als die von anderen Forschern bei hoher Kapazität gewonnenen Bilder.

4. Die von mir mitgeteilten Zahlen sind Mittelwerte aus zahlreichen Messungen. Ein einwandfreies optisches System wurde dabei für die Aufnahmen verwandt.

5. Bei den „gewöhnlichen“ Funken enthielten die Stromkreise keine Selbstinduktion und keine merklichen Widerstände.

6. Meine Aufnahmen zeigen den periodischen Charakter des Funkens auch bei kleiner Kapazität auf das deutlichste. Man vergleiche insbesondere Aufnahme Nr. 2 auf S. 317.

¹⁾ ZS. f. Phys. **107**, 795, 1937. — ²⁾ Ebenda **93**, 315, 1935.

Berichtigung

zu der Arbeit: Über die Verteilung der Rotationszustände bei einem Elementarprozeß der Molekülbildung (keine Boltzmann-Verteilung) und die Änderung der relativen Übergangswahrscheinlichkeit¹⁾.

Von H. Schüler und H. Gollnow in Berlin-Dahlem.

Wir haben in dieser Arbeit über einen Elementarprozeß der Molekülbildung und -anregung berichtet, bei dem die Verteilung der Rotationsniveaus nicht durch den Boltzmann-Faktor gegeben ist. Wir haben gezeigt, daß unter den von uns untersuchten Bedingungen an Stelle dieses Faktors besser der Ausdruck

$$e^{-C_0 J'}$$

zu setzen ist. Die weitere Vermutung, daß wir statt des Übergangswahrscheinlichkeitsfaktors i den Faktor \sqrt{i} zur Darstellung dieses Prozesses nehmen müßten, beruht auf einem Irrtum, der uns trotz verschiedener sorgfältiger Kontrollversuche beim Photometrieren dennoch unterlaufen ist. Es ergeben sich also auch in unserem Prozeß innerhalb der Fehlergrenzen die Übergangswahrscheinlichkeiten in Übereinstimmung mit den Hönl-Londonschen Formeln. Über weitere Versuchsergebnisse wird demnächst berichtet.

¹⁾ ZS. f. Phys. 108, 714, 1938.